



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 651 817 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

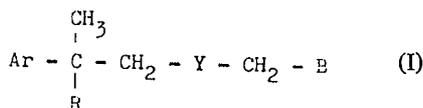
⑤① Int. Cl.4: C 07 C 43/164  
C 07 C 149/273  
C 07 D 307/38  
A 01 N 31/04

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

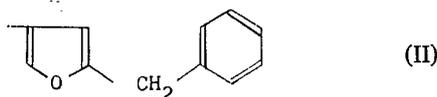
<p>⑳ Numéro de la demande: 2751/81</p> <p>㉓ Date de dépôt: 28.04.1981</p> <p>㉔ Priorité(s): 02.05.1980 JP 55-057872 24.10.1980 JP 55-148279</p> <p>㉕ Brevet délivré le: 15.10.1985</p> <p>㉖ Fascicule du brevet publié le: 15.10.1985</p>	<p>㉗ Titulaire(s): Mitsuitoatsu Chemicals, Inc., Chiyoda-ku/Tokyo (JP)</p> <p>㉘ Inventeur(s): Nakatani, Kiyoshi, Suginami-ku/Tokyo (JP) Numata, Satoshi, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Inoue, Tsuneo, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Kodaka, Kenji, Fujisawa-shi/Kanagawa-ken (JP) Ishii, Tsutomu, Kawasaki-shi/Kanagawa-ken (JP) Toyama, Teruhiko, Chigasaki-shi/Kanagawa-ken (JP) Tachibana, Hajime, Chigasaki-shi/Kanagawa-ken (JP) Udagawa, Takatoshi, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Gohbara, Masatoshi, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)</p> <p>㉙ Mandataire: William Blanc &amp; Cie conseils en propriété industrielle S.A., Genève</p>
---	--

⑤④ Composés du type 2-arylpropyl-éther ou -thioéther, procédé de préparation de ces composés et compositions insecticides et acaricides contenant ces composés.

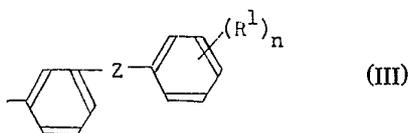
⑤⑦ Ces composés sont représentés par la formule générale (I):



dans laquelle Ar représente un groupe aryle, R est un groupe méthyle ou éthyle, Y est un atome d'oxygène ou de soufre et B est un groupement représenté par la formule (II):



ou par la formule générale (III):

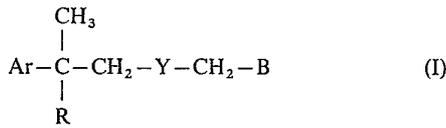


dans laquelle Z est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe carbonyle ou méthylène, R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle inférieur ou alkoxy inférieur, et n est un nombre entier de 1 à 5, étant entendu que, lorsque n est égal ou supérieur à 2, les groupes R<sup>1</sup> sont identiques ou différents.

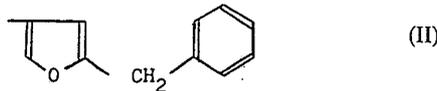
Ces composés ont une excellente activité insecticide et acaricide et une très faible toxicité.

## REVENDEICATIONS

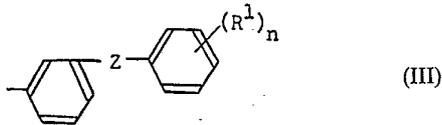
1. Composés du type 2-arylpropyléther ou -thioéther, caractérisés par le fait qu'ils sont représentés par la formule générale (I):



dans laquelle Ar représente un groupe aryle, R est un groupe méthyle ou éthyle, Y est un atome d'oxygène ou de soufre et B est un groupement représenté par la formule (II):



ou par la formule générale (III)



dans laquelle Z est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe carbonyle ou méthylène, R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle inférieur ou alcoxy inférieur, et n est un nombre entier de 1 à 5, étant entendu que, lorsque n est égal ou supérieur à 2, les groupes R<sup>1</sup> sont identiques ou différents.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que, dans la formule générale (I), le groupe Ar est représenté par la formule générale suivante (IV):



dans laquelle R<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupement choisi parmi les groupes alkyle inférieurs, haloalkyle inférieurs, alcoxy inférieurs, haloalcoxy inférieurs, méthylènedioxy, alkylthio inférieurs, nitrile et nitro, et p est un nombre entier de 1 à 5, étant entendu que, lorsque p est égal ou supérieur à 2, les groupes R<sup>2</sup> sont identiques ou différents.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R est un groupe méthyle.

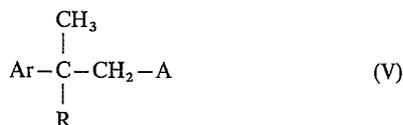
4. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait que R<sup>2</sup> est un atome d'halogène ou un groupement choisi parmi les groupes alcoxy inférieurs et haloalcoxy inférieurs.

5. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que Y est un atome d'oxygène.

6. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que B est représenté par la formule (III) dans laquelle Z est un atome d'oxygène.

7. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que B est représenté par la formule (III) dans laquelle R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou d'halogène.

8. Procédé de préparation de composés selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un composé représenté par la formule générale (V):



avec un composé représenté par la formule générale (VI):



Ar, R et B ayant les significations spécifiées dans la revendication 1 et l'un des symboles A et D représentant un atome d'halogène alors que l'autre représente un groupement de formule Y-M, dans laquelle Y a la signification spécifiée dans la revendication 1 et M est un atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux, ou bien A et D représentent chacun un groupe hydroxyle.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que A est un groupement de formule Y-M et D est un atome d'halogène.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que A est un atome d'halogène et D est un groupement de formule Y-H et par le fait que la réaction du composé de formule générale (V) avec le composé de formule générale (VI) est effectuée en présence de diméthylsulfoxyde ou de sulfolane.

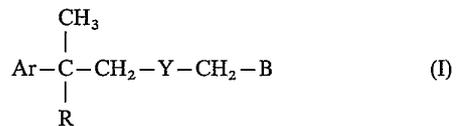
11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que, dans les formules générales (V) et (VI) respectives des composés mis en réaction, les symboles A et D représentent chacun un groupe hydroxyle.

12. Compositions insecticides et/ou acaricides renfermant comme ingrédient actif au moins un composé selon la revendication 1.

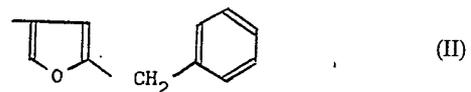
13. Procédé pour combattre les insectes nuisibles et/ou les acariens à l'aide d'une quantité efficace d'au moins un composé selon la revendication 1.

La présente invention a pour objet des composés chimiques nouveaux du type 2-arylpropyléther ou -thioéther, un procédé pour la préparation de ces composés, des compositions insecticides et acaricides renfermant ces composés et un procédé pour combattre les insectes nuisibles et/ou les acariens à l'aide de ces composés.

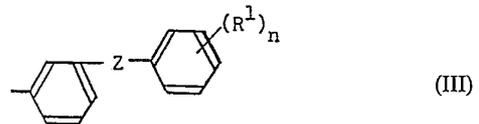
Les composés selon l'invention sont caractérisés par le fait qu'ils sont représentés par la formule générale (I)



dans laquelle Ar représente un groupe aryle, R est un groupe méthyle ou éthyle, Y est un atome d'oxygène ou de soufre et B est un groupement représenté par la formule (II):

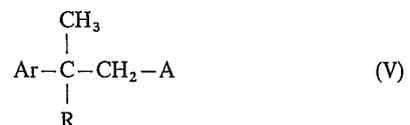


ou par la formule générale (III):



dans laquelle Z est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe carbonyle ou méthylène, R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle inférieur ou alcoxy inférieur, et n est un nombre entier de 1 à 5, étant entendu que, lorsque n est égal ou supérieur à 2, les groupes R<sup>1</sup> sont identiques ou différents.

Le procédé de préparation de ces composés est caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un composé représenté par la formule générale (V):



avec un composé représenté par la formule générale (VI):



Ar, R et B ayant les significations spécifiées dans la revendication 1 et l'un des symboles A et D représentant un atome d'halogène alors que l'autre représente un groupement de formule Y-M, dans laquelle Y a la signification spécifiée dans la revendication 1 et M est un atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux, ou bien A et D représentent chacun un groupe hydroxyle.

Les insecticides ont pris une place très importante en tant que moyen d'améliorer la productivité dans de nombreux domaines de l'agriculture. Les progrès réalisés dans l'utilisation, en agriculture, des produits chimiques organiques de synthèse ont complètement modifié la situation en ce qui concerne les ressources alimentaires de l'humanité et les produits chimiques utilisés en agriculture ont contribué dans une large mesure à la prévention des maladies infectieuses qui se propagent par l'intermédiaire des insectes parasites.

Toutefois, l'utilisation des insecticides du type organochloré tels que le DDT et le BHC est actuellement limitée en raison du fait que ces insecticides subsistent pendant une longue période dans le milieu dans lequel ils sont appliqués. Les insecticides du type organophosphate et carbamate, qui ont été mis au point en remplacement des insecticides organochlorés, sont actuellement largement utilisés dans de nombreux domaines. Toutefois, des variétés d'insectes nuisibles ayant acquis une résistance à l'égard de ces produits chimiques sont déjà apparus et des insectes dont il est pratiquement impossible de maîtriser la prolifération prospèrent dans certaines régions. La prolifération des insectes nuisibles devient donc de plus en plus difficile à maîtriser et pose des problèmes qui s'aggravent constamment.

Pour maintenir et améliorer le niveau de vie actuel de l'humanité, il est important de pouvoir disposer de ressources alimentaires suffisantes en quantité et stables, ce qui rend instamment nécessaire de mettre au point des produits chimiques ayant une excellente activité insecticide.

Compte tenu de cet état de choses, les insecticides appartenant à la famille des pyréthroides synthétiques ont retenu l'attention car ils ont une excellente activité insecticide et sont très efficaces pour la maîtrise de la prolifération des insectes nuisibles ayant acquis une résistance à l'égard des insecticides du type organophosphate ou carbamate, tout en ayant une faible toxicité à l'égard de l'homme et des animaux. Toutefois, ces insecticides du type des pyréthroides synthétiques présentent l'inconvénient rédhibitoire d'avoir une toxicité très élevée à l'égard des poissons. Il en résulte que leur domaine d'application est strictement limité. En outre, les insecticides du type des pyréthroides synthétiques sont d'un prix de revient beaucoup plus élevé que celui des autres insecticides de synthèse mis au point jusqu'à présent.

Il sera nécessaire d'éliminer ces inconvénients lors de la mise au point des produits chimiques destinés à être utilisés en agriculture à l'avenir. Les qualités requises des futurs insecticides sont les suivantes: degré de sécurité élevé, aptitude à être décomposés de manière à ne pas rester au sein de l'environnement dans lequel ils sont appliqués, de façon à ne pas être une cause de pollution, avoir une activité élevée dans la destruction des insectes nuisibles devenus résistants aux insecticides et faible prix de revient.

La présente invention est le fruit de recherches entreprises en vue de mettre au point des compositions insecticides et acaricides satisfaisant aux exigences qui viennent d'être mentionnées. Ces recherches ont permis de constater que certains composés spécifiques du type 2-arylpropyléther ou -thioéther ont une activité insecticide et acaricide élevée, présentent d'excellentes propriétés du point de vue de leur action rapide et de leur activité résiduelle, présentent une faible toxicité non seulement à l'égard de l'homme et des animaux mais également à l'égard des poissons et peuvent être fabriqués avec un prix de revient relativement bas. La poursuite de ces recherches en vue de l'obtention de composés actifs et de la confirmation des propriétés insecticides et acaricides de ces composés a permis de

constater que, pour des combinaisons appropriées de deux restes alcool dans ces éthers ou thioéthers, ces composés possèdent une activité sélective ou non sélective à l'égard d'insectes nuisibles appartenant aux ordres des coléoptères, lépidoptères, orthoptères, hémiptères, isoptères et acariens, et que ces composés ont un spectre insecticide large et permettent de préparer d'excellentes compositions insecticides ayant une très faible toxicité à l'égard de l'homme et des animaux. On a également constaté que la plupart de ces composés ont une très faible toxicité à l'égard des poissons.

Ces composés présentent une structure active tout à fait différente de celle des produits chimiques agricoles du type habituel. Ils ont une excellente activité insecticide à l'égard des insectes nuisibles propagateurs de maladies, tels que les mouches, les moustiques et les blattes ainsi qu'à l'égard des insectes nuisibles qui s'attaquent aux récoltes, tels que les fulgures, les cicadelles, les vers, les teignes, les chrysomèles, les pucerons, les insectes térébrants et les mites, notamment la cicadelle verte du riz. En outre, ces composés sont efficaces pour la destruction des insectes parasites qui s'attaquent aux grains entreposés, tels que les mites du grain, la teigne indienne de la farine, le charançon du riz, les mites et les poux parasites des animaux ainsi que d'autres insectes du même genre. D'autre part, ces composés ont d'excellentes propriétés du point de vue de leur action rapide et de leur activité résiduelle et ils ont un effet foudroyant. De plus, ces composés manifestent non seulement une activité foudroyante pour la destruction des insectes nuisibles mais ils exercent également une action répulsive tendant à éloigner les insectes de leurs hôtes. En outre, ces composés présentent une activité en application submergée et ont l'avantage de ne pas manifester de phytotoxicité à l'égard des plantes de la famille des solanacées telle que celle qui est observée dans la fenvalérate, l'un des représentants le plus caractéristique des pyréthroides de synthèse. En outre, ces composés ont une très faible toxicité à l'égard des mammifères et certains d'entre eux sont hautement inoffensifs à l'égard des poissons de sorte qu'ils se prêtent à l'utilisation pour la destruction des insectes nuisibles dans les champs de riz ainsi que des insectes aquatiques telles que les larves de moustiques et de simulies ainsi qu'à l'utilisation pour l'application par voie aérienne au-dessous de régions de grandes étendues comprenant des lacs, des marais, des étangs et des rivières sans aucun risque d'extermination des poissons.

En conséquence, les compositions insecticides et acaricides comprenant les composés selon l'invention peuvent recevoir de larges applications dans de nombreux domaines et sont très efficaces pour la maîtrise de la prolifération des insectes nuisibles en agriculture et en horticulture, ainsi que pour la destruction des insectes qui s'attaquent aux réserves de grains, des insectes propagateurs de maladies, des insectes nuisibles qui infestent les habitations, ainsi que des insectes nuisibles forestiers et aquatiques. En outre, les composés selon l'invention sont très sûrs et peuvent être fabriqués pour de faibles coûts de revient sous forme de formulations variées.

Les composés du type 2-arylpropyléther et -thioéther, représentés par la formule générale (I), sont des composés nouveaux. Dans ces composés, le groupe aryle peut être notamment constitué par un reste d'hydrocarbure aromatique, tel que les groupes naphtyle, anthryle et phénanthryle, ces groupes pouvant être non substitués ou substitués par des substituants identiques ou différents choisis parmi les substituants décrits ci-dessous.

Parmi ces substituants on peut mentionner, par exemple, l'atome d'halogène, ainsi que les groupes suivants: alkyle, haloalkyle, phényle, alcoxy, haloalcoxy, cycloalcoxy, phénoxy, alkényle, haloalkényle, alkynyle, haloalkynyle, alcoxyalkyle, alkényloxy, haloalkényloxy, alkynioxy, haloalkynioxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, acyle, alcoxyalcoxy, alkénylthio, alkylester, haloalkylester, alkynylester, alkénylester, nitro, nitrile, haloalkénylthio, méthylène-dioxy, 3,4-difluorométhylènedioxy, 3,4-difluoroéthylènedioxy, 3,4-trifluoréthylènedioxy et groupe polyméthylène ayant 3 à 5 atomes de carbone.

Du point de vue industriel, il est préférable que le groupe aryle soit choisi parmi les groupes aryle non substitués et les groupes aryle

ayant des substituants identiques ou différents, choisis parmi un atome d'halogène et les groupes suivants: alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, méthylènedioxy, alkylthio inférieur, nitrile et nitro.

A titre d'exemple non limitatif des groupes aryles entrant en ligne de compte, on peut mentionner les groupes suivants: phényle, 4-méthylphényle, 3,4-diméthylphényle, 4-trifluorométhylphényle, 3-méthylphényle, 3-trifluorométhylphényle, 4-chlorophényle, 3,4-dichlorophényle, 4-nitrophényle, 4-méthylthiophényle, 4-méthoxyphényle, 3,4-diméthoxyphényle, 3,4-méthylènedioxyphényle, 4-difluorométhylthiophényle, 4-trifluorométhylthiophényle, 3,4-difluorométhylènedioxyphényle, 4-cyanophényle, 4-fluorophényle, 4-bromophényle, 3,4-difluorophényle, 3,4-dibromophényle, 4-chloro-3-fluorophényle, 3-chloro-4-fluorophényle, 3-chloro-4-méthylphényle, 3-bromo-4-chlorophényle, 4-difluorométhoxyphényle, 3,4-bis-(difluorométhoxy)phényle, 4-trifluorométhoxyphényle, 3,4-bis(trifluorométhoxy)phényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,4-trifluoroéthylènedioxyphényle, 4-tert.-butylphényle, 4-éthylphényle, 4-isopropylphényl, 3,4-difluoroéthylènedioxyphényle, 4-isopropénylphényle, 4-vinylphényle, 4-(2,2-dichlorovinyl)phényle, 4-chloro-3-méthylphényle, 3-bromo-4-fluorophényle, 2-naphthyle, 3-fluoro-4-bromophényle, 4-fluoro-3-méthylphényle, 3-fluoro-4-méthylphényle, 3-bromo-4-méthylphényle, 3,4-diéthylphényle, 3,4-diisopropylphényle, 3-éthyl-4-méthylphényle, 4-isopropyl-3-méthylphényle, 4-méthoxyméthoxyphényle, 4-méthylsulfoxyphényle, 4-allylphényle, 4-acétylphényle, 4-carboéthoxyphényle, 4-éthoxyphényle, 1,2,3,4-tétrahydronaphthalène-7-yle, 3,5-dichloro-4-méthylphényle, indane-5-yle, 4-propynylphényle, 3-méthoxy-4-méthylphényle, 4-méthoxyméthylphényle, 4-(1-chloroéthylène-1-yl)phényle, 4-(2-chloroallyl)phényle, 4-isobutyrylphényle, 4-carbométhoxyphényle, 3-nitro-4,5-diméthylphényle, 3-éthoxy-4-bromophényle, 3-chloro-4-méthoxyphényle, 4-bromo-3-chlorophényle, 3,4-(di-tert.-butyl)phényle, 4-éthyl-3-méthylphényle, 4-tert.-butyl-3-méthylphényle, 4-(1,1,2,2-tétrafluoroéthoxy)phényle, 4-(2,2-dichlorovinyl)phényle, 4-(2,2,2-trifluoroéthoxy)phényle, 4-pentafluoroéthoxyphényle, 4-(chlorodifluorométhoxy)phényle, 4-(chlorofluorométhoxy)phényle, 4-dichlorofluorométhoxyphényle, 4-(1,1-difluoroéthoxy)phényle, 4-(1,2,2-trichloro-1,2-difluoroéthoxy)phényle, 4-(2-bromo-1,1,2,2-tétrafluoroéthoxy)phényle, 4-(2-propynyl)phényle, 4-(1-propynyl)phényle, 4-allyloxyphényle, 4-éthynylphényle, 4-(2-chloroéthynyl)phényle, 4-(n-propoxy)phényle, 4-(isopropoxy)phényle, 4-cyclopentylphényle, 4-(n-pentyl)phényle, 4-isobutoxyphényle, 4-iodophényle, 4-vinylphényle, 4-biphényle, 4-(n-butoxy)phényle, 4-(sec.-butoxy)phényle, 6-méthyl-2-naphthyle, 4-phénoxyphényle, 4-(2-iodo-1,1-difluoroéthoxy)phényle, 4-cyclohexylphényle, 3-chloro-4-éthoxyphényle, 4-éthoxyméthoxyphényle, 4-éthoxyméthylphényle, 4-éthoxyéthoxyphényle, 4-(1-éthoxyéthyl)phényle, 4-(1-méthoxyéthyl)phényle, 4-éthoxy-3-méthylphényle, 4-(2-méthyl-1-propényl)phényle, 4-(1,2,2-trichlorovinyl)phényle, 3,4-diéthoxyphényle, 4-éthynylphényle, 4-éthoxy-3,5-diméthylphényle, 4-éthoxy-3-méthoxyphényle, 4-éthylthiophényle, 4-(2,2,2-trifluoroéthoxycarbonyl)phényle, 4-(2-chloroéthoxy)phényle, 4-(1-butène-2-yl)phényle, 4-(2-butène-2-yl)phényle et 4-vinylphényle.

A titre d'exemples du groupe B-CH<sub>2</sub>-, on peut mentionner les groupes suivants: 5-benzyle-3-furylméthyle, 3-phénoxybenzyle, 3-(4-fluorophénoxy)benzyle, 3-(4-bromophénoxy)benzyle, 3-(4-chlorophénoxy)benzyle, 3-(3-fluorophénoxy)benzyle, 3-(2-bromophénoxy)benzyle, 3-(3-chlorophénoxy)benzyle, 3-(4-méthylphénoxy)benzyle, 3-(2-fluorophénoxy)benzyle, 3-(2-chlorophénoxy)benzyle, 3-(3-bromophénoxy)benzyle, 3-(3-méthoxyphénoxy)benzyle, 3-(2-méthylphénoxy)benzyle, 3-(4-éthoxyphénoxy)benzyle, 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyle, 3-(3-méthylphénoxy)benzyle, 3-(2-méthoxyphénoxy)benzyle, 3-phénylthiobenzyle, 3-benzoylbenzyle, 3-(4-chlorobenzyl)benzyle, 3-(4-fluorobenzyl)benzyle, 3-(3,5-dichlorophénoxy)benzyle, 3-(3,4-dichlorophénoxy)benzyle, 3-(4-chloro-2-méthylphénoxy)benzyle, 3-(2-chloro-5-méthylphénoxy)benzyle, 3-(4-chloro-3-méthylphénoxy)benzyle, 3-(4-éthylphénoxy)benzyle, 3-(3-chloro-5-méthoxyphénoxy)benzyle, 3-(4-fluorophénylthio)benzyle,

3-(3-fluorophénylthio)benzyle, 3-(3,5-dichlorobenzoyl)benzyle, 3-(3,4-dichlorobenzoyl)benzyle, 3-(2,5-dichlorobenzoyl)benzyle et 3-(4-méthylbenzyl)benzyle.

On va maintenant donner des exemples non limitatifs des composés selon l'invention.

Il est à remarquer que, dans les cas où le symbole R, dans la formule générale (I), représente un groupe éthyle, les composés correspondants contiennent un atome de carbone asymétrique et il y a des isomères optiques. Ces isomères optiques, ainsi que leur

mélange, entrent dans le cadre de l'invention.

Comme exemple des composés selon l'invention, on peut citer les composés suivants:

3-phénoxybenzyl 2-(4-méthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-fluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-(4-méthoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-phényl-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-phényl-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3,4-diméthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-méthylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(3-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(3-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

5-benzyl-3-furylméthyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

5-benzyl-3-furylméthyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-phényl-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-phényl-2-éthylpropyléther et -thioéther

3-(2-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3-chloro-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-phénylthiobenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

3-phénoxybenzyl 2-(4-trifluorométhylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-fluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-trifluorométhylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-trifluorométhylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-trifluorométhylthiophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diméthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-cyanophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-fluorophénoxy)benzyl 2-(3,4-difluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(2-bromophénoxy)benzyl 2-(3,4-dibromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(2-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-éthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(2-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-isopropylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-trifluorométhylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-bromophénoxy)benzyl 2-(1,2,3,4-tétrahydronaphtalène-7-yl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-chlorobenzyl)benzyl 2-(4-éthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3,5-dichlorophénoxy)benzyl 2-(indane-5-yl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-difluorométhylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-difluorométhylthiophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-benzoylbenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-benzoylbenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3-trifluorométhylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-fluorophénylthio)benzyl 2-(3-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-méthylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-méthylthiophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-pentafluoroéthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-difluorométhylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-pentafluoroéthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-chloro-2-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-allylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3,5-dichlorobenzoyl)benzyl 2-(4-tert.-butylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-chlorophénoxy)benzyl 2-(3-chloro-4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-méthylphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(2-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-méthoxyméthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-méthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-bromophénoxy)benzyl 2-(3-méthoxy-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorobenzyl)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3,4-dichlorophénoxy)benzyl 2-(4-isobutyrylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-phényl-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-phényl-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-chloro-5-méthoxyphénoxy)benzyl 2-[(3,4-di-tert.-butyl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(3-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénylthio)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-tert.-butylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(2-naphtyl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-isopropénylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(phénoxybenzyl 2-(2-naphtyl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-méthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-méthoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(4-chloro-3-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[3,4-bis(trifluorométhoxy)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-méthoxy-3,5-diméthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2-dichlorovinyl)oxy]phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1,1,2,2-tetrafluoroéthoxy)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-benzylbenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther

- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1,1,2,2-tétrafluoroéthoxy)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther <sup>5</sup>
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-chloro-3-bromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther <sup>10</sup>
- 3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(3-chlorophénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-chloro-3-bromophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2,2-trifluoroéthoxy)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2,2-trifluoroéthoxy)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-trifluorométhylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-chloro-4-méthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-bromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(6-méthyl-2-naphtyl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3-bromo-4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2-dichlorovinyl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-bromophénoxy)benzyl 2-(3-trifluorométhylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-nitrophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-nitrophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3-fluoro-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-(4-fluorophénoxy)benzyl 2-(3,4-diéthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-dichlorofluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-dichlorofluorométhoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-bromophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-chloro-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-dibromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-tert.-butylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-bromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-fluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-chloro-4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-difluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-difluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-bromo-4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-bromo-4-fluorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-fluoro-4-bromophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-fluoro-4-bromophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-bromo-3-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-bromo-3-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-fluoro-3-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-fluoro-3-méthylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-fluoro-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-fluoro-4-méthylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-bromo-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-bromo-4-méthylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diéthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diéthylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-isopropylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(4-isopropylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diisopropylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diisopropylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-di-tert.-butylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-di-tert.-butylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-éthyl-4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther
- 3-phénoxybenzyl 2-(3-éthyl-4-méthylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther



3-phénoxybenzyl 2-[4-(2-méthylpropényl)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[(1,2,2-trichlorovinyl)oxy]phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[(1,2,2-trichlorovinyl)oxy]phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diéthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(3,4-diéthoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-(4-éthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-(4-éthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthynylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthynylphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthoxy-3,4-diméthylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthoxy-3,4-diméthyl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-propargyloxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-propargyloxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthoxy-3-méthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthoxy-3-méthoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthylthiophényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-éthylthiophényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-(4-éthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-éthoxyphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-(4-éthoxyphénoxy)benzyl 2-(4-éthoxyphényl)-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1-chlorovinyl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1-chlorovinyl)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-(4-vinylphényl)-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2,2-trifluoroéthoxycarbonyl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2,2,2-trifluoroéthoxycarbonyl)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2-chloroéthoxy)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2-chloroéthoxy)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1-butène-2-yl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(1-butène-2-yl)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2-butène-2-yl)phényl]-2-méthylpropyléther et -thioéther  
 3-phénoxybenzyl 2-[4-(2-butène-2-yl)phényl]-2-éthylpropyléther et -thioéther

On va maintenant décrire en détail le procédé de préparation des composés selon l'invention.

D'autre part, on peut obtenir un composé du type 2-arylpropyléther en faisant réagir un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe hydroxyle, en présence d'un agent de déshydratation, et, si nécessaire, en présence d'un catalyseur. Comme agent de déshydratation, on

utilise, de préférence, un carbodiimide N,N-substitué, en particulier le N,N-dicyclohexylcarbodiimide. Comme catalyseur, on utilise de préférence, par exemple, le chlorure cuivreux. On effectue la réaction au sein d'un solvant ou d'un diluant inerte approprié, à la température ambiante ou en chauffant. Comme solvant ou diluant, on utilise de préférence des éthers, tels que le 1,2-diéthoxyéthane, le dioxanne et le tétrahydrofurane, des solvants aprotiques polaires tels que le diméthylformamide, le triamide hexaméthylphosphorique et le diméthylsulfoxyde, et des cétones tels que l'acétone, la méthyléthylcétone et la cyclohexanone.

Comme autre variante du procédé de préparation des composés du type 2-arylpropyléther, on peut mentionner la réaction d'un alcoolate métallique ou de l'ester d'acide sulfonique d'un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe hydroxyle, ainsi que la réaction d'un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcoolate métallique ou un ester d'acide sulfonique d'un alcool ayant la formule générale (VI). Ces variantes présentent toutefois l'inconvénient de ne pas permettre l'obtention d'un bon rendement en composés désirés.

La substance de départ représentée par la formule générale (V) peut être préparée conformément à un procédé connu ou de manière similaire à un procédé connu décrit dans une publication qui sera mentionnée ci-dessous. Par exemple, on peut obtenir un alcool représenté par la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, par alkylation d'un arylacétonitrile, de formule  $Ar \cdot CH_2 \cdot CN$ , dans laquelle Ar a la signification indiquée ci-dessus, par un composé alkyle halogéné, hydrolyse du nitrile ainsi obtenu, de manière à obtenir l'acide carboxylique correspondant, puis réduction de cet acide carboxylique. En outre, on peut transformer en alcool, comme mentionné plus haut, un composé halogéné ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un atome d'halogène, ce composé étant obtenu par réaction d'addition d'un halogénure de 2-alkylallyle sur un composé aryle.

Les schémas réactionnels de ces variantes du procédé de préparation sont indiqués ci-dessous.

Dans le cas où l'on fait réagir un alcool ou un thiol ayant la formule générale (V), dans laquelle le symbole A a la signification  $Y - H$  (Y ayant la signification indiquée plus haut) avec un halogénure ayant la formule générale (VI) dans laquelle le symbole D représente un atome d'halogène, on effectue la réaction en présence d'une base jouant le rôle d'agent accepteur acide, au sein d'un solvant approprié, à la température ambiante ou en chauffant, de façon à obtenir le composé désiré du type 2-arylpropyléther ou -thioéther. Comme base, on peut utiliser, par exemple, un hydroxyde de métal alcalin, un hydroxyde de métal alcalino-terreux, un hydruure de métal alcalin, un alcoolate de métal alcalin, un oxyde de métal alcalin, un carbonate de métal alcalin, un amide de sodium et la triéthylamine. On peut en outre utiliser l'oxyde d'argent comme accepteur acide. Comme solvant, on peut utiliser, par exemple, l'eau, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le sylène, les hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane, l'heptane et la benzine (mélange des constituants les plus légers du pétrole, obtenus par distillation fractionnée), les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme et le dichlorométhane, des solvants aprotiques polaires tels que la diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, des éthers tels que l'éther diisopropylique, l'éther diéthylique, le 1,2-diméthoxyéthane, le tétrahydrofurane et le dioxanne, des nitriles, tels que l'acétonitrile et le propionitrile, et des cétones tels que la diisopropylcétone. Si l'on utilise comme catalyseur un agent de transfert de phase tel que le bromure de tétra-n-butylammonium ou le chlorure de triéthylbenzylammonium, on peut obtenir avec un rendement élevé le composé désiré du type 2-arylpropyléther ou -thioéther.

Dans le cas où l'on fait réagir un alcoolate ou un thioalcoolate ayant la formule générale (V) dans laquelle le symbole A représente un groupe  $Y - M$  (dans lequel Y a la signification indiquée ci-dessus et M est différent de l'hydrogène) avec un halogénure ayant la

formule générale (VI), dans laquelle D représente un atome d'halogène, on effectue la réaction dans un solvant, comme mentionné ci-dessus, à la température ambiante ou en chauffant, de façon à obtenir le composé désiré du type 2-arylpropyléther ou -thioéther. Lorsque la réactivité des produits de départ est faible, on ajoute de préférence une quantité catalytique d'iodure de potassium ou d'iodure de cuivre.

Dans le cas où l'on fait réagir un halogénure ayant la formule générale (V), dans laquelle le symbole A représente un atome d'halogène, avec un alcool, un thiol, un alcoolate ou un thioalcoolate ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe Y-M (dans lequel Y et M ont la signification indiquée plus haut) on peut effectuer la réaction de la même façon qu'indiqué ci-dessus. En particulier, lorsque l'on fait réagir un halogénure ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un atome d'halogène, avec un alcool ou un thiol ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente Y-H (Y ayant la signification indiquée ci-dessus), on effectue la réaction en présence d'une base, servant d'accepteur acide, dans un solvant aprotique polaire, constitué de préférence par le diméthylsulfoxyde ou le sulfolane, en chauffant, ce qui permet d'obtenir, avec un rendement élevé, le composé désiré du type 2-arylpropyléther ou -thioéther.

Dans le cas où l'on fait réagir un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe hydroxyle, on effectue la réaction de déshydratation en présence d'un catalyseur de façon à obtenir un composé du type 2-arylpropyléther. Comme catalyseur, on peut utiliser un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, un acide sulfonique aromatique, le chlorure de sulfonyle, le trifluorure de bore ou le chlorure d'aluminium. En outre, on peut utiliser de l'iode, un catalyseur de l'iode, un catalyseur acide solide (du genre alumine/oxyde de titane), le diméthylsulfoxyde, l'alumine, un sulfure ou une résine échangeuse d'ions en tant que catalyseur de déshydratation. De préférence, on effectue la réaction en chauffant à reflux dans un solvant inerte formant un azéotrope avec l'eau, tel que le benzène et le toluène.

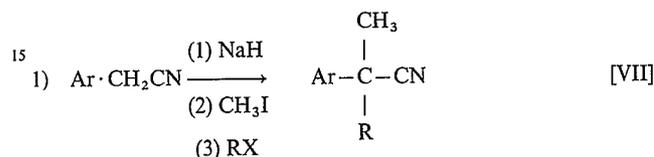
D'autre part, on peut obtenir un composé du type 2-arylpropyléther en faisant réagir un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe hydroxyle, en présence d'un agent de déshydratation, et, si nécessaire, en présence d'un catalyseur. Comme agent de déshydratation, on utilise, de préférence, un carbodiimide N,N-substitué, en particulier le N,N-dicyclohexylcarbodiimide. Comme catalyseur, on utilise de préférence, par exemple, le chlorure cuivreux. On effectue la réaction au sein d'un solvant ou d'un diluant inerte approprié, à la température ambiante ou en chauffant. Comme solvant ou diluant, on utilise de préférence des éthers, tels que le 1,2-diéthoxyéthane, le dioxanne et le tétrahydrofurane, des solvants aprotiques polaires tels que le diméthylformamide, le triamide hexaméthylphosphorique et le diméthylsulfoxyde, et des cétones tels que l'acétone, la méthyléthylcétone et la cyclohexanone.

Comme autre variante du procédé de préparation des composés du type 2-arylpropyléther, on peut mentionner la réaction d'un alcoolate métallique ou de l'ester d'acide sulfonique d'un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente un groupe hydroxyle, ainsi que la réaction d'un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, avec un alcoolate métallique ou un ester d'acide sulfonique d'un alcool ayant la formule générale (VI). Ces variantes présentent toutefois l'inconvénient de ne pas permettre l'obtention d'un bon rendement en composés désirés.

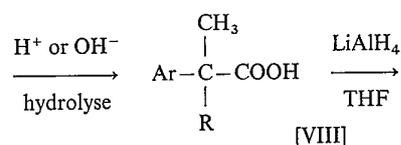
La substance de départ représentée par la formule générale (V) peut être préparée conformément à un procédé connu ou de manière similaire à un procédé connu décrit dans une publication qui sera mentionnée ci-dessous. Par exemple, on peut obtenir un alcool re-

présenté par la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, par alkylation d'un arylacétonitrile, de formule  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , dans laquelle Ar a la signification indiquée ci-dessus, par un composé alkyle halogéné, hydrolyse du nitrile ainsi obtenu, de manière à obtenir l'acide carboxylique correspondant, puis réduction de cet acide carboxylique. En outre, on peut transformer en alcool, comme mentionné plus haut, un composé halogéné ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un atome d'halogène, ce composé étant obtenu par réaction d'addition d'un halogénure de 2-alkylallyle sur un composé aryle.

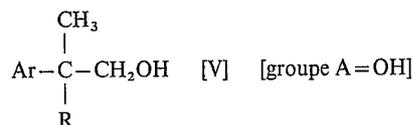
Les schémas réactionnels de ces variantes du procédé de préparation sont indiqués ci-dessous.



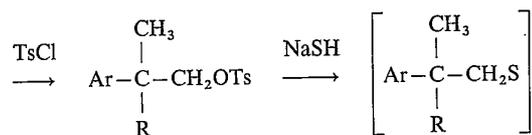
20 dans le toluène



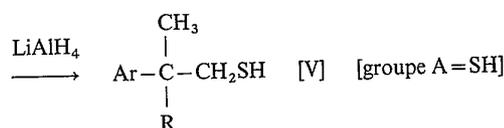
25



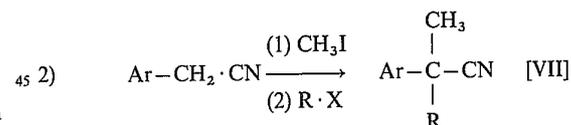
30



35



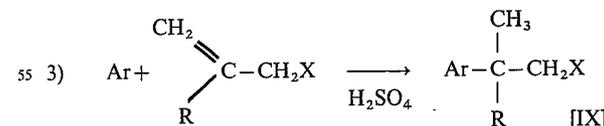
40



45

50% NaOH ou KOH, catalyseur de transfert de phase. Référence: «Roczniki Chem.», 39 (9), 1223 (1965) (Pol) [«Chemical Abstract», 50 64, 12595 h (1966)]

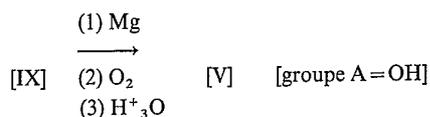
On suit ensuite le schéma de préparation 1.



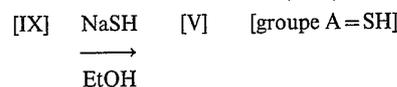
55

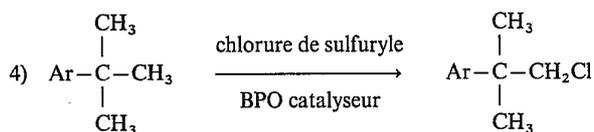
(A, dans la formule [V] est un atome d'halogène.) Référence: «Chem. Ber.», 94, 2609 (1961).

60



65 Référence: «J. Am. Chem. Soc.», 65, 1469 (1943)





Référence: «Chem. Ber.», 94, 2609 (1961).

On prépare, selon le schéma 3, le composé de formule (V) dans laquelle le groupe A est OH ou SH.

On peut en outre préparer un alcool ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe hydroxyle, conformément au procédé décrit dans «Helvetica Chimica Acta», 54, 868 (1971).

On peut facilement préparer un alcoolate ou un thioalcoolate métallique ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe Y-M, Y ayant la signification indiquée ci-dessus et M étant différent de l'hydrogène, selon un procédé connu, par exemple un procédé comprenant la mise en réaction d'un alcool ou d'un thiol ayant la formule générale (V), dans laquelle A représente un groupe Y-M, où Y a la signification indiquée ci-dessus et M est un atome d'hydrogène, avec un hydrure métallique tel que l'hydrure de sodium.

Un alcool ayant la formule générale (VI), dans laquelle B représente un groupe hydroxyle, est connu en tant que constituant d'un pyréthroïde de synthèse. On peut également préparer un tel alcool conformément à un procédé connu décrit dans une publication qui sera indiquée ci-dessous.

On peut préparer un thiol ayant la formule générale (VI), dans laquelle D représente Y-H, Y étant un atome de soufre, à partir d'un alcool correspondant, de manière connue en soi.

On va maintenant décrire en détail la préparation de composés du type 2-arylpropyléther ou -thioéther conformes à l'invention, dans les exemples de synthèse qui suivent.

#### Exemple de synthèse 1 (procédé d'éthérification A)

*Préparation du 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl-2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther.*

On ajoute 2,90 g d'hydrure de sodium (en solution à 60% dans l'huile) à 20 ml d'acétonitrile sec et on ajoute goutte à goutte au mélange ainsi obtenu, à 50° C, une solution de 2,5 g d'alcool 2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropylique dans 10 ml d'acétonitrile.

On chauffe le mélange à reflux pendant 30 min et on ajoute goutte à goutte au mélange réactionnel, pendant une période de 10 min, une solution de 5,3 g de bromure de 3-(4-méthoxyphénoxy)-benzyle dans 10 ml d'acétonitrile. On chauffe encore à reflux le mélange pendant 1 h et on le refroidit à la température ambiante, puis on le verse dans de l'eau et on le soumet à une extraction au toluène. On lave l'extrait dans le toluène au moyen d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne de 150 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un mélange solvant en proportion 1:1 de toluène et de n-hexane). On obtient ainsi 3,4 g de l'éther désiré (rendement correspondant à 59% du rendement théorique).

$n_D^{20}$  1,5750

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  (cm<sup>-1</sup>): 1590, 1510, 1490, 1245, 1215, 1105, 1040, 815

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,30 (s, 6H), 2,28 (s, 3H), 3,35 (s, 2H), 3,75 (s, 3H), 4,38 (s, 2H), 6,7-7,3 (m, 12H)

Analyse élémentaire pour C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>

Calculé: C 79,75 H 7,50%

Trouvé: C 79,99 H 8,48%

#### Exemple de synthèse 2 (procédé d'éthérification B)

*Préparation du 3-(4-fluorophénoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther.*

On ajoute 0,63 g d'hydrure de sodium (solution à 60% dans l'huile) à 20 ml de toluène et l'on chauffe le mélange à reflux puis on

ajoute goutte à goutte au mélange, pendant 15 min, une solution de 2,3 g d'alcool 2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropylique dans 10 ml de mélange 25% DMF/toluène. On agite le mélange pendant 15 min et on ajoute goutte à goutte à ce mélange, pendant une période de 20 min, une solution de 3,5 g de bromure de 3-(4-fluorophénoxy)-benzyle dans 10 ml de toluène. On chauffe ensuite le mélange à reflux pendant 1 h puis on le refroidit à la température et on le verse dans de l'eau.

On sépare la couche organique, on la lave à l'eau et on la sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis on la soumet à une évaporation sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne de 100 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 1:1 de toluène et de n-hexane). On obtient ainsi 3,1 g de l'esther désiré (rendement correspondant à 74% du rendement théorique).

$n_D^{20}$  1,5732

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  (cm<sup>-1</sup>): 1590, 1505, 1490, 1265, 1205, 1100, 1035, 695

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,30 (s, 6H), 3,34 (s, 2H), 4,38 (s, 2H), 6,7-7,4 (m, 11H)

Analyse élémentaire pour C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>FO<sub>2</sub>:

Calculé: C 69,09 H 5,29 Cl 8,87 F 4,75%

Trouvé: C 68,88 H 5,34 Cl 8,75 F 4,57%

#### Exemple de synthèse 3 (procédé d'éthérification C)

*Préparation du 3-(4-méthylphénoxy)benzyl-2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther.*

On ajoute 6,0 g d'alcool 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropylique, 8,1 g de chlorure de 3-(4-méthylphénoxy)benzyle et I, I g de bromure de tétrabutylammonium à 15,0 g d'une solution aqueuse à 50% de NaOH et l'on agite le mélange pendant 1 h à 80° C. On refroidit ensuite le mélange à la température ambiante et on lui ajoute de l'eau puis on le soumet à une extraction par le toluène, on lave à l'eau l'extrait dans le toluène, on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 250 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 1:1 de toluène et de n-hexane). On obtient ainsi 9,9 g de l'éther désiré (rendement correspondant à 80% du rendement théorique).

$n_D^{20}$  1,5741

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  (cm<sup>-1</sup>): 1595, 1510, 1455, 1260, 1215, 1110, 1015, 830, 695

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,29 (s, 6H), 2,31 (s, 3H), 3,32, (s, 2H), 4,35 (s, 2H), 6,7-7,3 (m, 12H)

Analyse élémentaire pour C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>2</sub>:

Calculé: C 75,68 H 6,61 Cl 9,31%

Trouvé: C 75,86 H 6,42 Cl 9,22

#### Exemple de synthèse 4 (procédé d'éthérification D)

*Préparation du 3-(4-fluorophénoxy)benzyl-2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutyléther.*

On ajoute 2 ml d'acide sulfurique concentré, 2,7 g d'alcool 3-(4-fluorophénoxy)benzyléther et 2,3 g d'alcool 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutylique à 20 ml de toluène et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 6 h (en éliminant l'eau formée par la réaction).

On fait ensuite refroidir le mélange à la température ambiante, on lui ajoute de l'eau, on sépare la couche de toluène, on la lave à l'eau, et, finalement, on la sèche et on l'évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 100 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 1:1 de toluène et de n-hexane). On obtient ainsi 2,2 g de l'éther désiré (ce qui correspond à un rendement de 46% par rapport au rendement théorique).

$n_D^{20}$  1,5478

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1585, 1505, 1230, 1195, 1165, 1100, 830, 780, 690

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 0,65 (t,  $J=7,5$  Hz, 3H), 1,28, (s, 3H), 1,5-1,9 (m, 2H), 3,37 (s, 2H), 4,35 (s, 2H), 6,7-7,3 (m, 12H)

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{O}_2$ :

Calculé: C 75,37 H 6,32 F 9,94 %

Trouvé: C 75,54 H 6,21 F 10,01 %

#### Exemple de synthèse 5 (procédé d'éthérisation E)

##### Préparation du 3-phénoxybenzyl-2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropyléther.

On agite pendant 2 h, à 50° C, un mélange de 2,0 g d'alcool 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropylique, 2,0 g de chlorure de n-phénoxybenzyle, 20 g de NaOH à 50 % et 0,3 g de bromure de tri-éthylbenzylammonium. On ajoute ensuite de l'eau et du benzène au mélange réactionnel, on le soumet à une agitation suffisante et on sépare la couche benzénique, on la lave à l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on l'évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 130 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 2:3 de toluène et d'hexane) ce qui permet d'obtenir 3,0 g de l'éther désiré (rendement correspondant à 81 % du rendement théorique).

$n_D^{20,5}$  1,5490

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1580, 1485, 1380, 1250, 1215, 1130, 1040, 690

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,32 (s, 6H), 3,36 (s, 2H), 4,21 (s, 2H), 6,38 (t, 1H,  $J=7,5$  Hz), 6,8-7,4 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 6

##### Préparation du 3-(4-bromophénoxy)benzyl-2-(4-fluorophényl)-2-éthylpropyléther.

On ajoute 0,60 g d'hydrure de sodium (60 % dans l'huile) à 20 ml de toluène et l'on chauffe le mélange à reflux. On ajoute ensuite au mélange, goutte à goutte pendant une période de 20 min, une solution de 2,0 g d'alcool 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutylique dans 10 ml de mélange DMF à 40%/toluène. On agite le mélange pendant 10 min et on y ajoute goutte à goutte, pendant une période de 10 min, une solution de 4,0 g de bromure de 3-(4-bromophénoxy)benzyle dans 10 ml de toluène. On chauffe encore le mélange à reflux pendant 1 h puis on le refroidit à la température ambiante et on le verse dans de l'eau. Après quoi on sépare la couche de toluène, on la lave à l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on l'évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 100 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 1:1 de toluène et d'hexane). On obtient ainsi 3,7 g de l'éther désiré (rendement correspondant à 76 % du rendement théorique).

$n_D^{20,2}$  1,5778

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1605, 1580, 1510, 1485, 1250, 1165, 1100, 1070, 1010, 830

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 0,67 (t, 3H,  $J=7,2$  Hz), 1,30 (s, 3H), 1,5-1,9 (m, 2H), 3,39 (s, 2H), 4,39 (s, 2H), 6,7-7,5 (m, 12H)

#### Exemple de synthèse 7

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 2, en utilisant comme produit de départ 0,4 g d'alcool 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropylique.

$n_D^{20,7}$  1,5839

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1590, 1490, 1255, 1105, 1045, 940

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,28 (s, 6H), 3,32 (s, 2H), 4,41 (s, 2H), 5,82 (s, 2H), 6,5-7,4 (m, 12H)

#### Exemple de synthèse 8 (procédé d'éthérisation F)

##### Préparation du 3-(4-méthoxyphénoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther.

On chauffe à 140° C, tout en agitant, pendant 3 h, un mélange de 9,98 g de chlorure de 3,4-dichlorophényle, 9,67 g d'alcool 4-méthoxyphénoxybenzylé, 3,9 g d'hydroxyde de sodium à 45° et 48 g de diméthylsulfoxyde. On ajoute ensuite à ce mélange 1,8 g d'hydroxyde de sodium à 47°, on maintient l'ensemble à la température indiquée ci-dessus pendant 4 h puis on verse le tout dans l'eau et l'on effectue une extraction par le benzène. On lave l'extrait benzénique à l'eau, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on l'évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 250 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange 1:1 de toluène et de n-hexane). On obtient ainsi 3,34 g de l'éther désiré (ce qui correspond à un rendement de 78 % par rapport au rendement théorique calculé d'après la quantité de chlorure de 3,4 dichlorophényle consommée).

$n_D^{20}$  1,5830

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1590, 1510, 1490, 1250, 1220, 1110, 1040, 840

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,30 (s, 6H), 3,34 (s, 2H), 3,76 (s, 3H), 4,38 (s, 2H), 6,7-7,5 (m, 11H)

#### Exemple de synthèse 9

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-méthylthiophényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 2.

$n_D^{19,8}$  1,5921

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 1580, 1490, 1250, 1215, 1100, 815, 690

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,31 (s, 6H), 2,37 (s, 3H), 3,36 (s, 2H), 4,38 (s, 2H), 6,6-7,4 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 10

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropylthioéther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 2.

$n_D^{19,7}$  1,6074

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1595, 1505, 1495, 1460, 1265, 1225, 1175, 1110, 1025, 965, 835

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,30 (s, 6H), 2,53 (s, 2H), 3,29 (s, 2H), 6,8-7,3 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 11

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-méthylphényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 1.

$n_D^{18,5}$  1,5794

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1590, 1495, 1260, 1220, 1110, 820, 700

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,28 (s, 6H), 2,26 (s, 3H), 3,32 (s, 2H), 4,25 (s, 2H), 6,7-7,4 (m, 13H)

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$ :

Calculé: C 83,20 H 7,56 %

Trouvé: C 83,25 H 7,59 %

*Exemple de synthèse 12*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(3,4-dichlorophényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 2.

$n_D^{18}$  1,5890

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1590, 1490, 1260, 1220, 1110, 1035, 695

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,32 (s, 6H), 3,34 (s, 2H), 4,40 (s, 2H), 6,8-7,5 (m, 12H)

*Analyse élémentaire* pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2$ :

Calculé: C 68,83 H 5,53 Cl 16,67%

Trouvé: C 68,78 H 5,48 Cl 16,72%

*Exemple de synthèse 13*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 3.

$n_D^{17}$  1,5832

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1600, 1505, 1270, 1230, 1120, 1025, 840, 705

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,26 (s, 6H), 3,25 (s, 2H), 4,27 (s, 2H), 6,6-7,3 (m, 13H)

*Analyse élémentaire* pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$ :

Calculé: C 75,30 H 6,32 Cl 9,66%

Trouvé: C 75,18 H 6,51 Cl 9,70%

*Exemple de synthèse 14*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-chlorophényl)-2-éthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 4.

$n_D^{18}$  1,5778

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1595, 1505, 1265, 1230, 1115, 1025, 835, 700

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 0,65 (t,  $J=7,8$  Hz, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,5-1,9 (m, 2H), 3,30 (s, 2H), 4,28 (s, 2H), 6,6-7,3 (m, 13H)

*Analyse élémentaire* pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClO}_2$ :

Calculé: C 75,68 H 6,62 Cl 9,31%

Trouvé: C 75,70 H 6,58 Cl 9,27%

*Exemple de synthèse 15*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-fluorophényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 3.

*Exemple de synthèse 16*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(3,4-dichlorophényl)-2-éthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 1.

*Exemple de synthèse 17*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-méthylphényl)-2-éthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 2.

*Exemple de synthèse 18*

*Préparation du 3-phénoxybenzyl-2-(4-formylphényl)-2-méthylpropyléther.*

On ajoute 0,70 g d'hydrure de lithium et d'aluminium à 30 ml d'éther sec et on ajoute goutte à goutte, à 0° C, pendant une période de 15 min, 1,63 g d'acétate d'éthyle au mélange ainsi obtenu. On laisse reposer l'ensemble à 0° C pendant 30 min. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au mélange, une solution de 6,0 g de 3-phénoxyben-

zyl-2-(4-cyanophényl)-2-méthylpropyléther dans 10 ml d'éther sec et l'on agite le mélange ainsi obtenu pendant 1 h à 0° C. Enfin, on ajoute au mélange 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N et l'on agite pendant 30 min le mélange ainsi obtenu. On sépare la couche étherée, on la lave à l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis on l'évapore. On purifie ensuite 6,4 g du résidu ainsi obtenu par chromatographie sur une colonne renfermant 130 g de gel de silice (en utilisant du benzène comme éluant). On obtient ainsi 2,9 g de l'éther de départ, à savoir le 3-phénoxybenzyl-2-(4-cyanophényl)-2-méthylpropyléther, et 2,3 g de l'éther désiré, c'est-à-dire le 3-phénoxybenzyl-2-(4-formylphényl)-2-méthylpropyléther.

$n_D^{20}$  1,5858

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1720, 1615, 1590, 1500, 1260, 1225, 1105, 835, 700

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,37 (s, 6H), 3,40 (s, 2H), 4,37 (s, 2H), 6,7-7,7 (m, 13H), 9,82 (s, 1H)

*Exemple de synthèse 19*

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-éthoxyméthoxyphényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière suivante:

1. On dissout 1,2 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-formylphényl)-2-méthylpropyléther dans 20 ml de chloroforme sec, on ajoute 0,70 g d'acide m-chloroperbenzoïque à la solution ainsi obtenue et on laisse reposer le mélange pendant 4 d à la température ambiante. On élimine par filtration le précipité qui se forme et on lave la couche de chloroforme par une solution diluée d'alcali puis à l'eau et on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis on évapore sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir 1,0 g de l'ester désiré. On dissout ensuite cette quantité de 1,0 g d'ester dans 30 ml de mélange KOH à 5%/méthanol et l'on chauffe la solution ainsi obtenue pendant 3 h à 50° C pour effectuer l'hydrolyse.

On élimine le méthanol par distillation sous pression réduite puis on ajoute de l'eau et du benzène au résidu et on abaisse au-dessous de 4 la valeur du pH du mélange ainsi obtenu, par addition d'acide chlorhydrique, puis on agite le mélange. On laisse ensuite reposer ce dernier puis on sépare la couche benzénique, on la lave à l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'on évapore sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir 0,90 g d'éther brut. On purifie cet éther brut par chromatographie sur une colonne contenant 20 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 20:1 de benzène et d'éther), ce qui permet d'obtenir 0,60 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-hydroxyphényl)-2-méthylpropyléther.

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,26 (s, 6H), 3,33 (s, 2H), 4,34 (s, 2H), 5,76 (s, 1H), 6,4-7,4 (m, 13H)

2. On ajoute 1,0 g d'hydrure de sodium (60% dans l'huile) à 50 ml de tétrahydrofurane sec puis on ajoute, goutte à goutte, au mélange ainsi obtenu, 5,0 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-hydroxyphényl)-2-méthylpropyléther dans 15 ml de tétrahydrofurane sec, tout en chauffant à reflux, pendant une période de 30 min. On chauffe encore à reflux le mélange pendant 10 min puis on y ajoute, goutte à goutte, pendant une période de 30 min, 5,0 ml d'éthylchlorométhyléther. Après quoi on chauffe encore à reflux, pendant 10 min, le mélange ainsi obtenu, puis on le refroidit à la température ambiante, on le verse dans de l'eau et on l'extrait au benzène. On lave à l'eau l'extrait benzénique, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on l'évapore, ce qui permet d'obtenir un résidu huileux que l'on purifie par chromatographie sur une colonne de 150 g de gel de silice (en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 20:1 de benzène et d'éther). On obtient ainsi 5,0 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-éthoxyméthoxyphényl)-2-méthylpropyléther.

$n_D^{20}$  1,5530

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1580, 1510, 1485, 1230, 1225, 1215, 1105, 1080, 1005, 830, 685

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,20 (t,  $J=7,2$  Hz, 3H), 1,30 (s, 6H), 3,33 (s, 2H), 3,65 (q,  $J=7,2$  Hz, 2H), 4,38 (s, 2H), 5,08 (s, 2H), 6,5-7,4 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 20

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-méthoxyméthoxyphényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 19-2.

$n_D^{20,2}$  1,5593

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,29 (s, 6H), 3,32 (s, 2H), 3,39 (s, 3H), 4,37 (s, 2H), 5,03 (s, 2H), 6,7-7,4 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 21

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-cyanophényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 3.

$n_D^{20,4}$  1,5802

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2965, 2870, 2235, 1596, 1496, 1260, 1220, 1105, 845, 695

$\delta_{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,35 (s, 6H), 3,39 (s, 2H), 4,39 (s, 2H), 6,7-7,5 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 22

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-(4-carboéthoxyphényl)-2-méthylpropyléther en procédant de la manière suivante:

1. On agite, pendant 4 h, à  $130^\circ\text{C}$ , un mélange de 3,5 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-cyanophényl)-2-méthylpropyléther, 7,0 g d'hydroxyde de potassium, 7,0 g d'eau et 20 ml d'éthylène glycol. On refroidit ensuite le mélange à la température ambiante, on y ajoute de l'eau et on l'acidifie en y ajoutant de l'acide chlorhydrique. On soumet ensuite le mélange à une extraction par l'éther, on lave l'extrait étheré à l'eau, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on évapore. On

obtient ainsi 3,1 g de 3-phénoxybenzyl-2-(carboxyphényl)-2-méthylpropyléther (p.f.  $98,5-102,5^\circ\text{C}$ ).

2. On chauffe, pendant 30 min, à une température de  $70$  à  $80^\circ\text{C}$ , un mélange de 1,0 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-carboxyphényl)-2-méthylpropyléther, 0,6 g de pentachlorure de phosphore et 15 ml de benzène. On élimine ensuite le solvant par distillation sous pression réduite. On dissout le chlorure d'acide brut ainsi obtenu dans 10 ml de benzène et on ajoute, goutte à goutte, la solution ainsi obtenue à un mélange de 5 ml d'éthanol, 5 ml de pyridine et 30 ml de benzène, à la température ambiante. On laisse reposer le mélange pendant 30 min, on le lave à l'eau et on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis on évapore sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir 1,3 g d'ester brut. On purifie cet ester par chromatographie sur une colonne contenant 40 g de gel de silice (en utilisant du benzène comme éluant de la chromatographie) et l'on obtient ainsi 0,9 g de 3-phénoxybenzyl-2-(4-carboéthoxyphényl)-2-méthylpropyléther.

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1735, 1620, 1595, 1500, 1380, 1285, 1260, 1225, 1120

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$  (ppm): 1,24-1,47 (m, 9H), 3,38 (s, 2H), 4,15-4,41 (m, 4H), 6,7-8,0 (m, 13H)

#### Exemple de synthèse 23

On effectue la synthèse du 3-phénoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoroéthoxycarbonyl)phényl]-2-méthylpropyléther, en procédant de la manière décrite dans l'exemple de synthèse 22-2.

Le 3-phénoxybenzyl-2-[4-(2-chloroéthoxy)phényl]-2-méthylpropyléther est obtenu par réaction du 3-phénoxybenzyl-2-(4-hydroxyphényl)-2-méthylpropyléther avec le 1,2-dichloroéthane de manière connue en soi.

Le 3-phénoxybenzyl-2-[4-(1-chlorovinyl)phényl]-2-méthylpropyléther est obtenu en soumettant à un traitement par un alcali le produit obtenu par traitement du 3-phénoxybenzyl-2-(4-acétylphényl)-2-méthylpropyléther par le pentachlorure de phosphore.

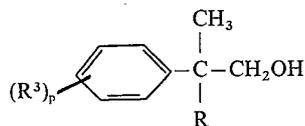
Des exemples des composés entrant dans le cadre de l'invention sont donnés dans le tableau I.

(Tableau I en pages suivantes)

On va maintenant décrire en détail, en se référant aux exemples de synthèse suivants, la préparation des composés de départ représentés par les formules générales (V), (VII) et (IX).

#### Exemple de synthèse 24

Préparation d'un composé ayant la formule suivante:

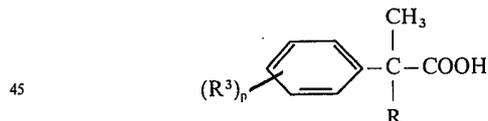


1. On maintient à une température de  $80$  à  $90^\circ\text{C}$  un mélange de 10 g d'arylacétonitrile, 20 g de KOH, 20 g de  $\text{H}_2\text{O}$  et 2 g de bromure de triéthylbenzylammonium puis on ajoute, goutte à goutte, à ce mélange, pendant une période de 1 à 2 h, de l'iodure de méthyle en quantité correspondant à 1,2 mol par mole de l'arylacétonitrile. On ajoute ensuite encore 10 g de KOH et 2 g de bromure de triéthylbenzylammonium au mélange. En maintenant la température indiquée plus haut, on ajoute, goutte à goutte, au mélange, pendant une période de 1 à 4 h, une quantité de l'halogénure d'alkyle appropriée, correspondant à 1,2 mol par mole de l'arylacétonitrile.

On refroidit le mélange à température ambiante et on le soumet à une extraction au toluène. On obtient le dialkylarylacétonitrile désiré à partir de la phase extraite dans le toluène.

2. On hydrolyse, à une température de  $130$  à  $150^\circ\text{C}$  par de l'acide sulfurique à 50% ou par une solution aqueuse de mélange diéthylène glycol/KOH, ledit alkylarylacétonitrile résultant de

l'étape de synthèse 1, de manière à obtenir un acide du type 2-aryl-2-alkylpropionique ayant la formule suivante:



Les propriétés de ces composés caractéristiques sont indiquées ci-dessous.

$(\text{R}^3)_p$	R	Point de fusion ( $^\circ\text{C}$ )
H	$\text{CH}_3-$	75 -76,5
3-Cl	$\text{CH}_3-$	66,5-67,5
3,4-Cl <sub>2</sub>	$\text{CH}_3-$	93,5-94,5
4-CH <sub>3</sub>	$\text{CH}_3-$	80 -81,5
4-Cl	$\text{CH}_3-$	59 -61,5
4-OCH <sub>3</sub>	$\text{CH}_3-$	82,5-84

3. On réduit, dans le tétrahydrofurane par l'hydruure de lithium et d'aluminium, l'acide 2-aryl-2-alkylpropionique obtenu dans l'étape de synthèse 2, de manière à obtenir l'alcool 2-aryl-2-alkylpropionique désiré.

#### Exemple de synthèse 25

On effectue la synthèse de l'alcool 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropionique en procédant de la manière suivante:

1. On ajoute 1,5 g de chlorure ferrique à 16,9 g de chlorobenzène et on fait barboter, pendant 10 min, de l'acide chlorhydrique gazeux

Tableau I

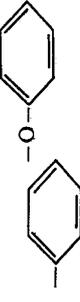
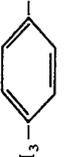
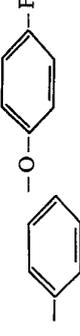
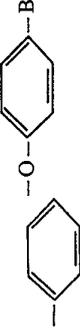
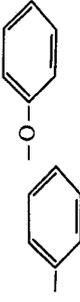
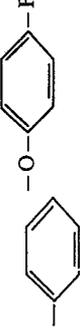
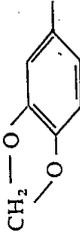
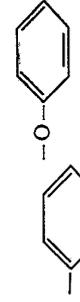
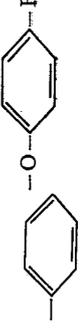
Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rendé- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
1		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	61	$n_D^{25}$ 1,5779 C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,53 H 7,23 Trouvé (%): C 79,57 H 7,20
2		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-O-		D	46	$n_D^{20}$ 1,5478 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,37 H 6,32 F 9,94 Trouvé (%): C 75,54 H 6,21 F 10,01
3		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	83	$n_D^{20}$ 1,5563 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 79,09 H 6,92 F 5,21 Trouvé (%): C 79,14 H 6,95 F 5,18
4		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	76	$n_D^{28}$ 1,5968 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> BrClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 61,97 H 4,98 Br 17,93 Cl 7,95 Trouvé (%): C 61,82 H 4,91 Br 18,03 Cl 8,05
5		CH <sub>3</sub> -	-O-		D	52	$n_D^{25}$ 1,5789 C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,10 H 7,28 Trouvé (%): C 83,24 H 7,22
6		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	82	$n_D^{20}$ 1,5680 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClFO <sub>2</sub> Calculé (%): C 71,78 H 5,76 Cl 9,21 F 4,94 Trouvé (%): C 71,67 H 5,82 Cl 9,41 F 4,85
7		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	73	$n_D^{20}$ 1,5839 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 76,57 H 6,43 Trouvé (%): C 76,69 H 6,35
8		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	78	$n_D^{20}$ 1,5951 C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S Calculé (%): C 73,50 H 6,91 S 7,85 Trouvé (%): C 74,41 H 6,86 S 7,92
9		CH <sub>3</sub> -	-S-		E	77	$n_D^{26}$ 1,5947 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClFOS Calculé (%): C 68,90 H 5,53 Cl 8,84 F 4,74 S 8,00 Trouvé (%): C 69,05 H 5,44 Cl 8,89 F 4,67 S 8,06

Tableau I (suite)

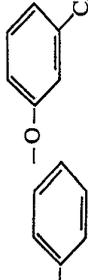
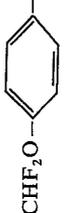
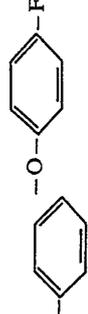
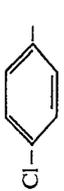
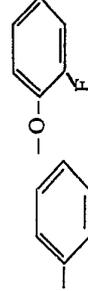
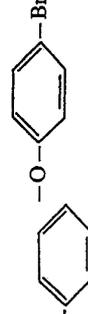
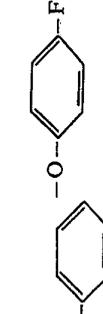
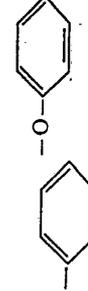
Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
10		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	80	$n_D^{20}$ 1,5840 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 68,83 H 5,53 Cl 17,67 Trouvé (%): C 69,01 H 5,45 Cl 17,78
11		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	83	$n_D^{20}$ 1,5382 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 69,22 H 5,57 F 13,69 Trouvé (%): C 69,45 H 5,43 F 13,58
12		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	71	$n_D^{20}$ 1,5626 C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 74,46 H 6,53 Cl 9,99 Trouvé (%): C 74,57 H 6,62 Cl 9,86
13		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	84	$n_D^{20}$ 1,5761 C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,53 H 7,23 Trouvé (%): C 79,76 H 7,11
14		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	76	$n_D^{20}$ 1,5697 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClFO <sub>2</sub> Calculé (%): C 71,78 H 5,76 Cl 9,21 F 4,94 Trouvé (%): C 71,92 H 5,68 Cl 9,33 F 4,85
15		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	77	$n_D^{20}$ 1,6067 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClOS Calculé (%): C 72,14 H 6,05 Cl 9,26 S 8,37 Trouvé (%): C 72,31 H 5,94 Cl 9,38 S 8,43
16		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-O-		B	76	$n_D^{20}$ 1,5778 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> BrFO <sub>2</sub> Calculé (%): C 65,02 H 5,46 Br 18,02 F 4,29 Trouvé (%): C 65,34 H 5,33 Br 18,21 F 4,17
17		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	74	$n_D^{20}$ 1,5732 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 69,09 H 5,29 Cl 8,87 F 4,75 Trouvé (%): C 68,88 H 5,34 Cl 8,75 F 4,57
18		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	81	$n_D^{20}$ 1,5490 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 72,35 H 6,07 F 9,54 Trouvé (%): C 72,46 H 6,01 F 9,63

Tableau I (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
19		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	80	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5741 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,68 H 6,61 Cl 9,31 Trouvé (%): C 75,86 H 6,42 Cl 9,22
20		CH <sub>3</sub> -	-S-		B	56	n <sub>D</sub> <sup>19,7</sup> 1,6074 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClOS Calculé (%): C 72,14 H 6,05 Cl 9,26 S 8,37 Trouvé (%): C 71,73 H 6,01 Cl 10,07 S 8,46
21		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	65	n <sub>D</sub> <sup>18,5</sup> 1,6002 C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 57,52 H 4,41 Br 16,64 Cl 14,76 Trouvé (%): C 57,43 H 4,29 Br 16,75 Cl 14,58
22		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	79	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5943 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 76,08 H 6,12 Cl 9,36 Trouvé (%): C 76,21 H 6,03 Cl 9,47
23		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	84	n <sub>D</sub> <sup>18,6</sup> 1,5293 C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 68,89 H 5,30 F 18,16 Trouvé (%): C 68,93 H 5,35 F 18,02
24		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	70	n <sub>D</sub> <sup>18,8</sup> 1,5921 C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S Calculé (%): C 76,15 H 6,92 S 8,47 Trouvé (%): C 76,34 H 7,01 S 8,39
25		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	63	n <sub>D</sub> <sup>18,9</sup> 1,5580 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> ClF <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 66,59 H 5,35 Cl 8,19 F 8,78 Trouvé (%): C 66,74 H 5,28 Cl 8,31 F 8,70
26		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	83	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5774 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,68 H 6,61 Cl 9,31 Trouvé (%): C 75,81 H 6,53 Cl 9,54
27		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	80	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5724 C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 76,50 H 7,19 Trouvé (%): C 76,74 H 7,08

Tableau 1 (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
28		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	77	$n_D^{20}$ 1,5638 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 78,83 H 6,62 F 5,42 Trouvé (%): C 78,99 H 6,45 F 5,37
29		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-O-		C	85	$n_D^{20}$ 1,5750 C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 76,03 H 6,89 Cl 8,98 Trouvé (%): C 76,25 H 6,72 Cl 9,09
30		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	78	$n_D^{20}$ 1,5648 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> BrF <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 60,39 H 4,86 Br 16,74 F 7,96 Trouvé (%): C 60,52 H 4,75 Br 16,87 F 7,83
31		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	78	$n_D^{20}$ 1,6138 C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 84,78 H 6,85 Trouvé (%): C 84,89 H 6,76
32		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	77	$n_D^{20}$ 1,5637 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> FO <sub>3</sub> Calculé (%): C 75,77 H 6,62 F 4,99 Trouvé (%): C 75,86 H 6,49 F 4,91
33		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	81	$n_D^{20}$ 1,5838 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> BrO <sub>2</sub> Calculé (%): C 67,77 H 5,92 Br 18,79 Trouvé (%): C 67,84 H 5,85 Br 18,89
34		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	82	$n_D^{20}$ 1,5758 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>3</sub> Calculé (%): C 72,63 H 6,35 Cl 8,93 Trouvé (%): C 72,87 H 6,14 Cl 9,01
35		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	63	$n_D^{20}$ 1,5771 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO Calculé (%): C 78,99 H 6,91 Cl 9,72 Trouvé (%): C 79,13 H 6,79 Cl 9,85
36		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	84	$n_D^{20}$ 1,5598 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 79,09 H 6,92 F 5,21 Trouvé (%): C 79,32 H 6,71 F 5,16

Tableau 1 (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rendement (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
37		CH <sub>3</sub> -	-S-		C	75	$n_D^{20}$ 1,6065 C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> BrClO <sub>5</sub> Calculé (%): C 59,81 H 4,80 Br 17,30 Cl 7,68 S 6,94 Trouvé (%): C 59,94 H 4,69 Br 17,51 Cl 7,75 S 6,82
38		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	81	$n_D^{20}$ 1,5912 C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 63,39 H 4,86 Cl 24,41 Trouvé (%): C 63,52 H 4,73 Cl 24,66
39		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	80	$n_D^{20}$ 1,5375 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 71,99 H 5,79 F 14,23 Trouvé (%): C 72,14 H 5,71 F 14,29
40		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	73	$n_D^{20}$ 1,5875 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>3</sub> Calculé (%): C 65,31 H 5,71 Br 18,10 Trouvé (%): C 65,52 H 5,65 Br 18,28
41		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	78	$n_D^{20}$ 1,5830 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 66,83 H 5,61 Cl 16,43 Trouvé (%): C 66,72 H 5,38 Cl 16,62
42		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	79	$n_D^{20}$ 1,5538 C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> BrF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 60,14 H 4,63 Br 16,67 F 11,89 Trouvé (%): C 60,26 H 4,52 Br 16,79 F 11,75
43		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	82	$n_D^{20}$ 1,5885 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> Calculé (%): C 73,19 H 6,14 N 3,71 Trouvé (%): C 73,34 H 6,02 N 3,89
44		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	59	$n_D^{20}$ 1,5707 C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,75 H 7,50 Trouvé (%): C 79,99 H 7,48
45		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	84	$n_D^{20}$ 1,5532 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 71,86 H 5,77 F 9,88 Trouvé (%): C 71,99 H 5,70 F 10,01

Tableau 1 (suite)

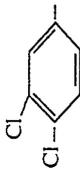
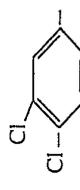
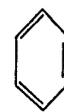
Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
46		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> --	--O--		A	68	n <sub>D</sub> <sup>19,8</sup> 1,5912 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BrClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 62,69 H 5,26 Br 17,38 Cl 7,71 Trouvé (%): C 62,93 H 5,17 Br 17,51 Cl 7,58
47		CH <sub>3</sub> --	--O--		A	64	n <sub>D</sub> <sup>18,5</sup> 1,5794 C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,20 H 7,56 Trouvé (%): C 83,25 H 7,59
48		CH <sub>3</sub> --	--O--		B	78	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5890 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 68,83 H 5,53 Cl 16,67 Trouvé (%): C 68,78 H 5,48 Cl 16,72
49		CH <sub>3</sub> --	--O--		C	74	n <sub>D</sub> <sup>17</sup> 1,5832 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,30 H 6,32 Cl 9,66 Trouvé (%): C 75,18 H 6,51 Cl 9,70
50		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> --	--O--		D	48	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5778 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,68 H 6,62 Cl 9,31 Trouvé (%): C 75,70 H 6,58 Cl 9,27
51		CH <sub>3</sub> --	--O--		C	80	n <sub>D</sub> <sup>19,9</sup> 1,5695 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 78,83 H 6,62 F 5,43 Trouvé (%): C 78,91 H 6,68 F 5,35
52		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> --	--O--		A	75	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5828 C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 69,40 H 5,82 Cl 17,07 Trouvé (%): C 69,45 H 5,76 Cl 17,00
53		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> --	--O--		B	73	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5790 C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,29 H 7,83 Trouvé (%): C 83,34 H 7,88
54		CH <sub>3</sub> --	--O--		C	86	n <sub>D</sub> <sup>19,4</sup> 1,5802 C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Calculé (%): C 80,64 H 6,48 N 3,92 Trouvé (%): C 80,38 H 6,35 N 4,03

Tableau I (suite)

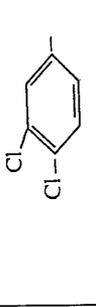
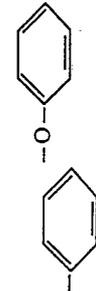
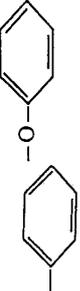
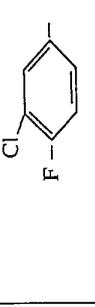
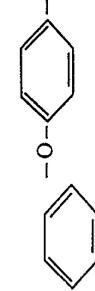
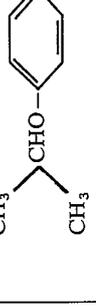
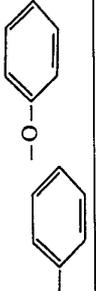
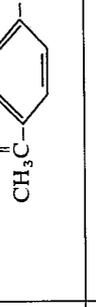
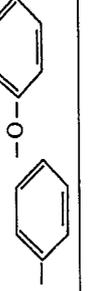
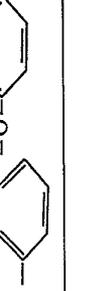
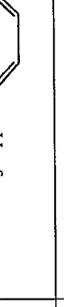
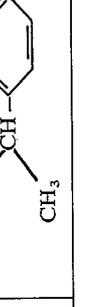
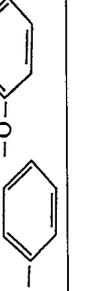
Composé N <sup>o</sup>	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
55		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	77	$n_D^{20}$ 1,5732 C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,76 H 7,50 Trouvé (%): C 79,97 H 7,34
56		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	84	$n_D^{20}$ 1,5882 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 71,69 H 5,76 Cl 18,40 Trouvé (%): C 71,85 H 5,48 Cl 18,65
57		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	82	$n_D^{18}$ 1,5678 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 80,16 H 7,52
58		CH <sub>3</sub> -	-O-		D	51	$n_D^{20}$ 1,5672 C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> ClF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 68,57 H 5,25 Cl 8,80 F 9,43 Trouvé (%): C 68,81 H 5,39 Cl 8,95 F 9,31
59		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	80	$n_D^{16}$ 1,5680 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 79,79 H 7,91
60		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	75	$n_D^{20}$ 1,5815 C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,18 H 7,00 Trouvé (%): C 80,32 H 6,88
61		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	85	$n_D^{20}$ 1,5753 C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,73 H 7,74 Trouvé (%): C 80,55 H 7,89
62		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	64	$n_D^{18}$ 1,5572 C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,35 H 8,19 Trouvé (%): C 80,26 H 8,31
63		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	81	$n_D^{20}$ 1,5683 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,38 H 8,07 Trouvé (%): C 83,19 H 7,89

Tableau 1 (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthérisation	Rendement (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
64		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	85	$n_D^{20}$ 1,5590 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,16 H 7,97 Trouvé (%): C 80,01 H 8,12
65		CH <sub>3</sub> -	-O-		D	59	$n_D^{20}$ 1,5996 C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> IO <sub>2</sub> Calculé (%): C 58,24 H 4,89 I 26,76 Trouvé (%): C 58,52 H 5,03 I 26,48
66		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	75	$n_D^{20}$ 1,5828 C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> BrO <sub>3</sub> Calculé (%): C 65,94 H 5,98 Br 17,55 Trouvé (%): C 66,13 H 6,14 Br 17,36
67		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	84	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,18 H 7,00 Trouvé (%): C 80,30 H 6,87 δCCl <sub>4</sub> (ppm): 1,26 (s, 6H), 3,30 (s, 2H), 4,20-4,72 (m, 4H), 6,39-6,68 (m, 1H), 6,7-7,4 (m, 13H)
68		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	84	$n_D^{20}$ 1,6066 C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 85,26 H 6,91 Trouvé (%): C 85,44 H 6,79
69		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	85	$n_D^{20}$ 1,5620 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,16 H 7,97 Trouvé (%): C 80,31 H 8,11
70		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	81	$n_D^{20}$ 1,5627 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,16 H 7,97 Trouvé (%): C 80,03 H 7,85
71		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	86	$n_D^{20}$ 1,6082 C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 84,81 H 7,12 Trouvé (%): C 84,55 H 7,24
72		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	78	$n_D^{20}$ 1,5516 C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,89 H 7,96 Trouvé (%): C 81,13 H 7,78

Tableau I (suite)

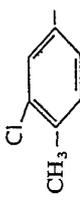
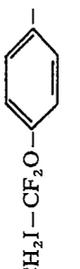
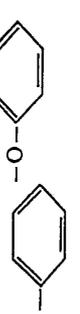
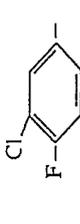
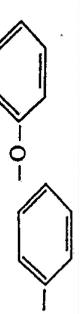
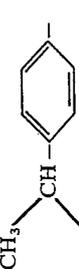
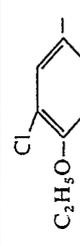
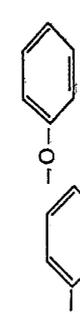
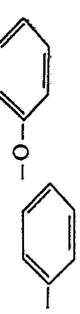
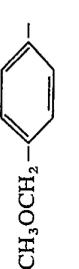
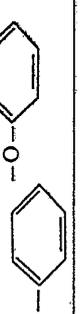
Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rendement (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
73		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	88	$n_D^{20}$ 1,5784 C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> Calculé (%): C 75,68 H 6,62 Cl 9,31 Trouvé (%): C 75,84 H 6,41 Cl 9,53
74		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	74	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> IF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 55,77 H 4,68 F 7,06 I 23,57 Trouvé (%): C 55,57 H 4,84 F 7,21 I 23,33 δCCl <sub>4</sub> (ppm): 1,31 (s, 6H), 3,31 (s, 2H), 3,7-4,0 (m, 2H), 4,33 (s, 2H), 6,7-7,5 (m, 13H)
75		CH <sub>3</sub> -	-O-		D	55	$n_D^{20}$ 1,5772 C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClFO <sub>2</sub> Calculé (%): C 71,78 H 5,76 Cl 9,21 F 4,94 Trouvé (%): C 71,55 H 5,92 Cl 9,38 F 4,80
76		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	79	$n_D^{20}$ 1,5930 C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 82,05 H 6,65 Trouvé (%): C 82,22 H 6,47
77		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	85	$n_D^{20}$ 1,5772 C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> FO <sub>2</sub> Calculé (%): C 79,56 H 7,45 F 4,84 Trouvé (%): C 79,73 H 7,26 F 4,98
78		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	86	$n_D^{20}$ 1,5748 C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>3</sub> Calculé (%): C 73,07 H 6,62 Cl 8,63 Trouvé (%): C 73,13 H 6,81 Cl 8,45
79		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	83	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 72,80 H 6,35 F 9,21 Trouvé (%): C 72,75 H 6,53 F 9,02 δCCl <sub>4</sub> (ppm): 1,31 (s, 6H), 1,85 (t, J = 13 Hz, 3H), 3,31 (s, 2H), 4,33 (s, 2H), 6,7-7,5 (m, 13H)
80		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	69	$n_D^{20}$ 1,5630 C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,76 H 7,50 Trouvé (%): C 79,49 H 7,62
81		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{20}$ 1,5330 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 76,82 H 7,44 Trouvé (%): C 76,58 H 7,63

Tableau I (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)					Rendement (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B	Procédé d'éthéri- fication		
82		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	78	$n_D^{20}$ 1,5632 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 80,11 H 7,57 $\delta$ CCl <sub>4</sub> (ppm): 1,09 (t, J=7 Hz, 3H), 1,33 (s, 6H), 3,30-3,52 (m, 4H), 4,39 (s, 4H), 6,7-7,4 (m, 13H)
83		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{20}$ 1,5593 C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 76,50 H 7,19 Trouvé (%): C 76,77 H 6,98
84		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	84	$n_D^{20}$ 1,5524 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,16 H 7,97 Trouvé (%): C 80,01 H 8,10
85		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{20}$ 1,5660 C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 77,20 H 6,98 Trouvé (%): C 77,03 H 7,12
86		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	85	$n_D^{20}$ 1,5582 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 79,82 H 7,62
87		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	83	$n_D^{20}$ 1,5830 C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,83 H 7,58 Trouvé (%): C 83,79 H 7,73
88		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	90	m.p. 54,6-55,1°C C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 76,50 H 7,19 Trouvé (%): C 76,68 H 7,32
89		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{20}$ 1,5587 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 77,11 H 7,67 Trouvé (%): C 77,34 H 7,49
90		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	86	$n_D^{20}$ 1,5688 C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 80,15 H 7,63

Tableau 1 (suite)

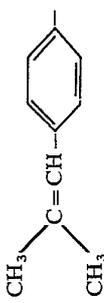
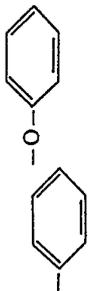
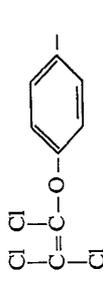
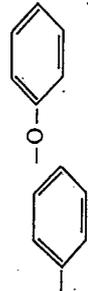
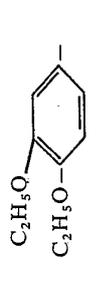
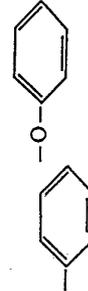
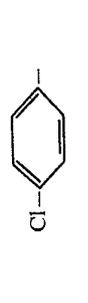
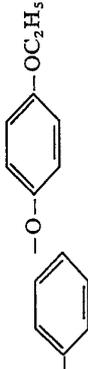
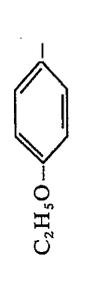
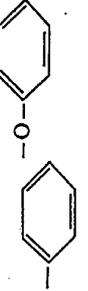
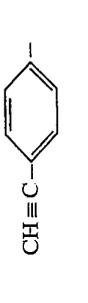
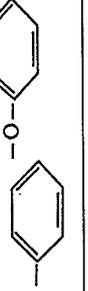
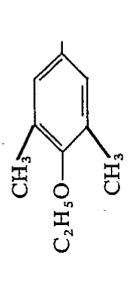
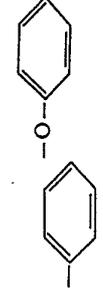
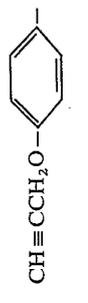
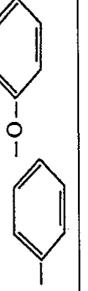
Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)				Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B			
91		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	70	$n_D^{20}$ 1,5812 C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 83,90 H 7,82 Trouvé (%): C 84,15 H 7,76
92		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	78	$n_D^{20}$ 1,5832 C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 62,85 H 4,85 Cl 22,26 Trouvé (%): C 63,09 H 4,70 Cl 22,41
93		CH <sub>3</sub> -	-O-		E	88	$n_D^{20}$ 1,5537 C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Calculé (%): C 77,11 H 7,67 Trouvé (%): C 77,35 H 7,49
94		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	77	$n_D^{20}$ 1,5749 C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>3</sub> Calculé (%): C 73,07 H 6,62 Cl 8,63 Trouvé (%): C 73,24 H 6,43 Cl 8,86 $\delta$ CCl <sub>4</sub> (ppm): 1,2-1,5 (m, 9H), 3,32 (s, 2H), 3,91 (q, 2H), 4,36 (s, 2H), 6,7-7,4 (m, 12H)
95		CH <sub>3</sub> -	-S-		B	79	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> S Calculé (%): C 76,49 H 7,19 S 8,17 Trouvé (%): C 76,20 H 7,08 S 8,39 $\delta$ CCl <sub>4</sub> (ppm): 1,2-1,5 (m, 9H), 2,54 (s, 2H), 3,31 (s, 2H), 3,88 (q, 2H), 6,7-7,4 (m, 13H)
96		CH <sub>3</sub> -	-O-		A	76	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Calculé (%): C 84,24 H 6,79 Trouvé (%): C 84,07 H 6,95 $\delta$ CCl <sub>4</sub> (ppm): 1,28 (s, 6H), 3,08 (s, 1H), 3,34 (s, 2H), 4,37 (s, 2H), 6,7-7,4 (m, 13H)
97		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	82	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,16 H 7,97 Trouvé (%): C 80,38 H 8,15 $\delta$ CCl <sub>4</sub> (ppm): 1,2-1,5 (m, 9H), 2,20 (s, 6H), 3,32 (s, 2H), 3,87 (q, 2H), 4,34 (s, 2H), 6,4-7,4 (m, 11H)
98		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	83	$n_D^{20}$ 1,5775 C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Calculé (%): C 80,80 H 6,78 Cl 12,42 Trouvé (%): C 80,62 H 6,71 Cl 12,68

Tableau I (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)					Procédé d'éthéri- fication	Rendement (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B				
99		CH <sub>3</sub> -	-O-			B	84	<p><math>C_{26}H_{30}O_4</math> Calculé (%): C 76,82 H 7,44 Trouvé (%): C 76,59 H 7,56 <math>\delta_{CCl_4}</math> (ppm): 1,2-1,5 (m, 9H), 3,32 (s, 2H), 3,68 (d, 3H), 3,8-4,1 (m, 2H), 4,34 (s, 2H), 6,5-7,4 (m, 12H)</p>
100		CH <sub>3</sub> -	-O-			F	79	<p><math>C_{25}H_{28}O_2S</math> Calculé (%): C 76,49 H 7,19 S 8,17 Trouvé (%): C 76,32 H 7,34 S 8,01 <math>\delta_{CCl_4}</math> (ppm): 1,1-1,4 (m, 9H), 2,79 (q, 2H), 3,33 (s, 2H), 4,36 (s, 2H), 6,7-7,3 (m, 13H)</p>
101		CH <sub>3</sub> -	-O-			F	83	<p><math>n_D^{20}</math> 1,5762 <math>C_{27}H_{32}O_4</math> Calculé (%): C 77,11 H 7,67 Trouvé (%): C 77,33 H 7,49 <math>\delta_{CCl_4}</math> (ppm): 1,2-1,5 (m, 12H), 3,32 (s, 2H), 3,8-4,1 (m, 4H), 4,36 (s, 2H), 6,6-7,4 (m, 12H)</p>
102		CH <sub>3</sub> -	-O-					<p><math>C_{25}H_{25}ClO_2</math> Calculé (%): C 76,42 H 6,41 Cl 9,02 Trouvé (%): C 76,60 H 6,19 Cl 9,35 <math>\delta_{CCl_4}</math> (ppm): 1,34 (s, 6H), 3,38 (s, 2H), 4,41 (s, 2H), 5,42 (s, 1H), 5,62 (s, 1H), 6,8-7,4 (m, 13H)</p>
103		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-O-			C	88	<p><math>C_{26}H_{30}O_2</math> Calculé (%): C 79,97 H 7,74 Trouvé (%): C 79,69 H 7,92 <math>\delta_{TMS}^{13C}</math> (ppm): 0,65 (t, J = 8 Hz, 3H), 1,2-1,9 (m, 8H), 3,37 (s, 2H), 3,92 (q, J = 7 Hz, 2H), 4,37 (s, 2H), 6,5-7,4 (m, 13H)</p>
104		CH <sub>3</sub> -	-O-			A	81	<p><math>C_{24}H_{23}F_3O_2S</math> Calculé (%): C 66,65 H 5,36 F 13,18 S 7,41 Trouvé (%): C 66,42 H 5,53 F 13,05 S 7,67 <math>\delta_{CCl_4}</math> (ppm): 1,31 (s, 6H), 3,34 (s, 2H), 4,38 (s, 2H), 6,8-7,3 (m, 13H)</p>
105		CH <sub>3</sub> -	-O-			E	86	<p><math>n_D^{20}</math> 1,5607 <math>C_{27}H_{32}O_2</math> Calculé (%): C 83,46 H 8,30 Trouvé (%): C 83,58 H 8,41</p>

Tableau I (suite)

Composé N°	Substituants dans la formule générale (I)					Procédé d'éthéri- fication	Rende- ment (%)	Propriétés physiques
	Ar	R	Y	B				
106		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{25}$ 1,5394 $C_{26}H_{25}F_3O_4$ Calculé (%): C 68,11 H 5,50 F 12,43 Trouvé (%): C 68,35 H 5,63 F 12,22	
107		CH <sub>3</sub> -	-O-		D	63	$n_D^{25}$ 1,5943 $C_{23}H_{23}BrO_2$ Calculé (%): C 67,16 H 5,64 Br 19,43 Trouvé (%): C 67,42 H 5,71 Br 19,70	
108		CH <sub>3</sub> -	-O-				$n_D^{20}$ 1,5742 $C_{25}H_{27}ClO_3$ Calculé (%): C 73,07 H 6,62 Cl 8,63 Trouvé (%): C 72,74 H 6,53 Cl 8,89	
109		CH <sub>3</sub> -	-O-		C	82	$n_D^{25}$ 1,5768 $C_{25}H_{28}O_2$ Calculé (%): C 83,30 H 7,83 Trouvé (%): C 83,14 H 7,98	
110		CH <sub>3</sub> -	-O-		F	87	$C_{27}H_{30}O_2$ Calculé (%): C 83,90 H 7,82 Trouvé (%): C 83,69 H 7,71 $\delta_{CCl_4}$ (ppm): 1,09 (t, 3H), 1,34 (s, 6H), 2,46 (q, 2H), 3,36 (s, 2H), 4,37 (s, 2H), 4,93 (s, 1H), 5,17 (s, 1H), 6,7-7,3 (m, 13H)	
111		CH <sub>3</sub> -	-O-		B	76	$C_{27}H_{30}O_2$ Calculé (%): C 83,90 H 7,82 Trouvé (%): C 84,07 H 7,95 $\delta_{CCl_4}$ (ppm): 1,34 (s, 6H), 1,77 (d, 3H), 1,97 (s, 3H), 3,36 (s, 2H), 4,37 (s, 2H), 5,71 (q, 1H), 6,7-7,3 (m, 13H)	

dans le mélange ainsi obtenu. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au mélange, à 30° C, pendant une période de 1 h, 46 g de chlorure de tertibutyle. On maintient ensuite le mélange à 30° C pendant 2 h. On lave ensuite le mélange réactionnel par une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis par l'eau, et on évapore sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir 25 g de 4-tert.-butylchlorobenzène (point d'ébullition: 113° C/28 mmHg).

2. On ajoute 20 g de chlorure de sulfuryle et une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle à 25 g de 4-tert.-butylchlorobenzène résultant de l'étape de synthèse 1, décrite ci-dessus, et l'on porte le mélange à 100° C et on le maintient à cette température pendant 1 h. On soumet ensuite le mélange à une distillation sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir 17,0 g de 2-(4-chlorophényl)-2-méthyl-1-chloropropane (p.e.: 121-123° C/10 mmHg).

3. On ajoute 2,7 g de magnésium (sous forme de tournures) et une petite quantité d'iode servant de catalyseur, à 100 ml de tétrahydrofurane sec. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au mélange, 20,3 g de 2-(4-chlorophényl)-2-méthyl-1-chloropropane tout en chauffant à reflux pendant une période de 30 min. On chauffe encore le mélange à reflux pendant 10 h. Ensuite, on refroidit le mélange à la température ambiante et on y fait barboter de l'oxygène pendant 1 h. On ajoute ensuite au mélange une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et on élimine la plus grande partie du tétrahydrofurane par distillation sous pression réduite. On extrait le résidu au toluène et on évapore sous pression réduite l'extrait dans le toluène, ce qui permet l'obtention d'un alcool brut.

Par recristallisation dans l'hexane froid, on obtient 13,3 g d'alcool 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropylique (p.f.: 46-48° C).

Analyse élémentaire pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO:

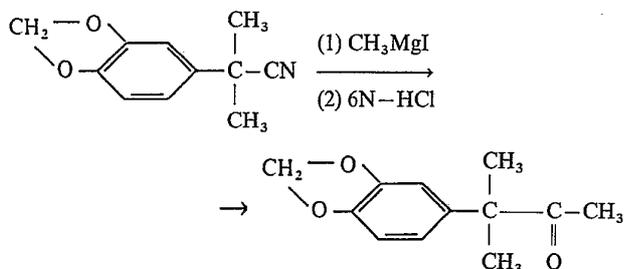
Calculé: C 65,04 H 7,10 Cl 19,20 %

Trouvé: C 64,18 H 6,95 Cl 19,16 %

#### Exemple de synthèse 26

On effectue la synthèse de l'alcool 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropylique en procédant de la manière suivante:

1. On effectue une réaction correspondant au schéma réactionnel suivant:



Plus précisément, on procède comme suit: on ajoute 2,7 g de magnésium (tournures) et une petite quantité d'iode servant de catalyseur à 100 ml d'éther sec et on ajoute progressivement, goutte à goutte, à ce mélange, 17 g d'iode de méthyle. On chauffe ensuite le mélange à reflux pendant 30 min et, tout en élevant la température, on ajoute au mélange 100 ml de benzène afin de remplacer l'éther par le benzène. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au mélange ainsi obtenu, tout en le maintenant à reflux, 18,9 g du nitrile de départ.

On maintient encore le mélange à reflux pendant 3 h puis on y ajoute, goutte à goutte, tout en refroidissant, pendant une période de 30 min, 20 ml de HCl 6N. On élève ensuite la température et l'on maintient le mélange à reflux pendant 7 h. On refroidit ensuite le mélange à la température ambiante, on sépare la couche benzénique, on la lave à l'eau, on la sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 19,2 g de 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthyl-3-butanone.

$\nu_{\text{max}}^{\text{lim}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2970, 2890, 1720, 1495, 1250, 1045, 940, 820

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,38 (s, 6H), 1,85 (s, 3H), 5,91 (s, 2H), 6,67 (s, 3H)

2. A une température inférieure à 20° C, on ajoute, goutte à goutte, 12,8 g de brome à un mélange de 7,4 g d'hydroxyde de sodium, 35 ml d'eau et 10 ml de dioxanne. Puis on élève la température et, à 90° C, on ajoute progressivement au mélange 10 g de 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthyl-3-butanone et l'on maintient le mélange à reflux, pendant 2 h, à une température de 90 à 95° C.

On refroidit le mélange à la température ambiante et l'on y ajoute la quantité nécessaire de sulfide acide de sodium. On soumet ensuite le mélange à une extraction par le toluène. On acidifie la solution aqueuse résiduelle au moyen d'acide chlorhydrique concentré et on la soumet à une extraction au toluène. On lave à l'eau l'extrait dans le toluène, on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 7,5 g d'acide 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropionique.

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,61 (s, 6H), 6,03 (s, 2H), 7,04 (s, 3H)

3. On réduit, dans le tétrahydrofurane, l'acide 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropionique par l'hydrure de lithium-aluminium de manière à préparer l'alcool 2-(3,4-méthylènedioxyphényl)-2-méthylpropylique.

$\nu_{\text{max}}^{\text{lim}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3390, 2960, 1495, 1235, 1040, 940, 810

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,25 (s, 6H), 3,39 (s, 2H), 5,87 (s, 2H), 6,6-6,9 (m, 3H)

#### Exemple de synthèse 27

On prépare par synthèse l'alcool 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropylique en procédant de la manière suivante:

1. On dissout 18,0 g de 2,4-bis(4-hydroxyphényl)-4-méthyl-2-pentène dans 100 ml d'acétonitrile et on ajoute 10 g de NaOH à 50% à la solution ainsi obtenue. On commence ensuite un barbotage de difluorochlorométhane (Fréon 22) à une température de 60 à 70° C.

Après barbotage d'une quantité de difluorochlorométhane correspondant à environ 60% de la quantité nécessaire à la réaction (environ 20 min après le début du barbotage), on ajoute encore au mélange réactionnel 10 g de KOH à 50% et on continue le barbotage. Après barbotage d'une quantité de difluorochlorométhane correspondant à 1,5 fois la quantité nécessaire à la réaction, on arrête le barbotage. On refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante et on le verse dans 500 ml d'eau puis on soumet le mélange à une extraction par le toluène. On lave la couche de toluène à l'eau, on la sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on évapore sous pression réduite. On purifie l'éther brut obtenu par chromatographie sur une colonne contenant 200 g de gel de silice (en utilisant le toluène comme éluant). On obtient ainsi 19,2 g de 2,4-bis(4-difluorométhoxyphényl)-4-méthyl-2-pentène. Rendement: 77%.

$n_D^{20}$ : 1,5285

2. On dissout 8,0 g de 2,4-bis(4-difluorométhoxyphényl)-4-méthyl-2-pentène dans 100 ml d'acétone et l'on ajoute 30 g de KMnO<sub>4</sub> à la solution, à 30° C. On agite le mélange pendant 10 h à 30° C et on y ajoute, goutte à goutte, 20 ml d'alcool éthylique tout en refroidissant pour décomposer l'excès de KMnO<sub>4</sub>. On agite le mélange pendant 1 h et on élimine par filtration le dioxyde de manganèse formé par la réaction puis on lave le mélange de manière suffisante à l'eau, puis à l'acétone. On évapore le filtrat sous pression réduite et on ajoute au résidu une solution diluée d'acide chlorhydrique que puis on soumet le mélange ainsi obtenu à une extraction au toluène. On ajoute à l'extrait dans le toluène une solution aqueuse diluée de NaOH, on soumet le mélange à une agitation suffisante, on sépare la couche de solution aqueuse, on l'acidifie par l'acide chlorhydrique concentré et on la soumet à une extraction par le toluène. On lave à l'eau l'extrait dans le toluène, on le sèche et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 4,2 g du produit désiré, c'est-à-dire l'acide 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropionique (p.f.: 68,5-69,5° C). Rendement: 84%.

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,58 (s, 6H), 6,42 (t, 1H,  $J=7,5$  Hz), 7,03 (d, 2H,  $JAB=8,8$  Hz), 7,37 (d, 2H,  $JAB=8,8$  Hz) (type AB), 11,76 (large s, 1H)

3. On ajoute, goutte à goutte, une solution de 2,0 g d'acide 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropionique dans 100 ml de tétrahydrofurane à un mélange de 20 ml de tétrahydrofurane et 0,5 g d'hydrure de lithiumaluminium, à 40° C. On élève ensuite la température et l'on maintient le mélange à reflux pendant 30 min.

On refroidit le mélange à la température ambiante et on y ajoute, goutte à goutte, de l'éthanol afin de décomposer l'excès d'hydrure de lithiumaluminium. On ajoute ensuite de l'eau au mélange afin de parfaire la décomposition. On sépare, par filtration, le précipité formé et l'on élimine le tétrahydrofurane du filtrat par distillation sous pression réduite. On soumet le résidu à une extraction par le benzène et on lave à l'eau l'extrait benzénique, puis on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 1,8 g d'alcool 2-(4-difluorométhoxyphényl)-2-méthylpropylique. Rendement: 96%.

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 1510, 1380, 1220, 1185, 1130, 1040, 835

#### Exemple de synthèse 28

On prépare par synthèse l'alcool 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutylique en procédant de la manière suivante:

1. Dans un ballon de 300 ml, on introduit 16,6 g de 4-fluorotoluène, 30,0 g de NBS, 0,5 g de peroxyde de benzoyle et 150 ml de tétrachlorure de carbone et l'on maintient le mélange à reflux pendant 2 h. On refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante, on sépare par filtration le précipité formé et on lave la solution résiduelle dans le  $\text{CCl}_4$  par une solution alcaline diluée, puis par l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 28,8 g de bromure de 4-fluorobenzyle brut.

On ajoute goutte à goutte une solution de 28,8 g du bromure brut ainsi obtenu, dans 30 ml d'éthanol, à un mélange de 8,8 g de  $\text{NaCN}$  et 9,0 g d'eau, pendant une période de 30 min, à une température de 70 à 80° C. On maintient le mélange à 80° C pendant 5 h puis on refroidit le mélange à la température ambiante et on le verse dans l'eau. On ajoute ensuite de la célite et du benzène au mélange, on agite le mélange puis l'on sépare la célite par filtration.

On sépare la couche benzénique, on la lave à l'eau, on la sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 13,2 g de cyanure de 4-fluorobenzyle brut.

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2270, 1615, 1520, 1430, 1240, 1170, 825

2. On introduit dans un ballon 12,8 g de cyanure de 4-fluorobenzyle brut, 40 g de  $\text{NaOH}$  à 50% et 2 g de bromure de triéthylbenzylammonium et l'on ajoute, goutte à goutte, au mélange, tout en agitant, 14 g d'iode de méthyle, pendant une période de 15 min, à 70° C.

On maintient le mélange à 70° C pendant 30 min, puis on le refroidit à la température ambiante, on le verse dans de l'eau glacée, on le soumet à une extraction par le benzène, on lave à l'eau l'extrait benzénique, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 13,4 g de cyanure d' $\alpha$ -méthyl-4-fluorobenzyle.

On introduit dans un ballon 7,0 g de cyanure d' $\alpha$ -méthyl-4-fluorobenzyle, 15 g de  $\text{KOH}$ , 10 g de  $\text{H}_2\text{O}$  et 2,0 g de chlorure de triéthylbenzylammonium puis on ajoute, goutte à goutte, au mélange, 10 ml de bromure d'éthyle tout en agitant pendant une période de 1 h, à 80° C. On maintient ensuite le mélange pendant 2 h à cette dernière température. On procède ensuite aux mêmes opérations finales qu'indiqué ci-dessus, ce qui permet d'obtenir 7,9 g de cyanure d' $\alpha$ -éthyl- $\alpha$ -méthyl-4-fluorobenzyle brut.

On mélange ensuite 7,6 g de cyanure d' $\alpha$ -éthyl- $\alpha$ -méthyl-4-fluorobenzyle brut, 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  et 20 ml d'acide sulfurique concentré et l'on maintient à reflux le mélange ainsi obtenu pendant 5,5 h à une température de 134 à 137° C. On refroidit le mélange à la température ambiante, on le soumet à une extraction par le benzène puis

on soumet la solution benzénique à une extraction par une solution d'alcali diluée, on ajuste à pH 7,5, au moyen d'acide chlorhydrique concentré, l'extrait ainsi obtenu dans la solution diluée d'alcali puis on le soumet à une extraction par le benzène afin d'éliminer les impuretés. On ajuste ensuite à pH 4,6, au moyen d'acide chlorhydrique concentré, la solution aqueuse et on la soumet à une extraction par le benzène. On lave à l'eau l'extrait benzénique, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 3,8 g d'acide 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutyrique.

$\delta\text{CDCl}_3$  (ppm): 0,85 (t, 3H,  $J=7$  Hz), 1,55 (s, 3H), 1,8-2,3 (m, 2H), 7,0-7,6 (m, 4H), 11,3 (large s, 1H)

3. On ajoute, goutte à goutte, une solution de 3,0 g d'acide 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutyrique dans 10 ml de tétrahydrofurane à un mélange de 20 ml de tétrahydrofurane et 0,5 g d'hydrure de lithiumaluminium, à 40° C. On élève ensuite la température et l'on fait refluer le mélange pendant 30 min. On refroidit ensuite le mélange à la température ambiante et on y ajoute, goutte à goutte, de l'éthanol afin de décomposer l'excès d'hydrure de lithiumaluminium. On ajoute ensuite de l'eau au mélange afin de parfaire la décomposition. On sépare par filtration le précipité formé et l'on élimine le tétrahydrofurane du filtrat par distillation sous pression réduite. On soumet le résidu à une extraction par le benzène, on lave à l'eau l'extrait benzénique, on le sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 2,6 g d'alcool 2-(4-fluorophényl)-2-méthylbutylique.

$n_D^{25}$  1,5035

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 1610, 1520, 1240, 1175, 1040, 840

#### Exemple de synthèse 29

On effectue la synthèse de l'alcool 2-(4-méthylthiophényl)-2-méthylpropylique en procédant de la manière suivante:

1. Synthèse du chlorure de 4-méthylthiobenzyle:

On ajoute 18,2 g de méthylal à 200 ml de 1,2-dichloroéthane et l'on dissout dans la solution ainsi obtenue 61,5 g de chlorure d'aluminium anhydre tout en refroidissant par de l'eau. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au mélange ainsi obtenu, 24,8 g de thioanisole, à la température ambiante, et l'on agite le mélange pendant 3 h pour effectuer la réaction. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré afin de dissoudre les substances solides. On soumet ensuite le mélange à une extraction par le benzène, on lave l'extrait à l'eau et au moyen d'une solution aqueuse diluée de carbonate acide de sodium, puis à nouveau à l'eau. On sèche ensuite l'extrait sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'on évapore de manière à produire 30,7 g d'un résidu huileux.

2. Synthèse du (4-méthylthiophényl)acétonitrile:

On dissout 10,5 g de cyanure de sodium dans 12 g d'eau et l'on chauffe la solution à 60° C. A cette solution, on ajoute, goutte à goutte, une solution de 30,7 g du produit huileux obtenu dans l'étape de synthèse 1 décrite ci-dessus, dans 35 ml d'éthanol et l'on maintient le mélange à reflux pendant 4 h pour produire la réaction. On soumet ensuite le mélange réactionnel à un traitement ultérieur, conformément à la manière habituelle et on le purifie par chromatographie sur colonne en utilisant le benzène comme éluant. On obtient ainsi 14,7 g de (4-méthylthiophényl)acétonitrile (produit huileux).

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2260, 1500, 1420, 1105, 800

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 2,37 (s, 3H), 3,56 (s, 2H), 7,16 (s, 4H)

3. Synthèse du 1-(4-méthylthiophényl)-1,1-diméthylacétonitrile:

En procédant de la même manière que celle qui est décrite dans l'exemple de synthèse 24-1, on prépare 13,9 g du produit désiré à partir de 13,1 g de (4-méthylthiophényl)acétonitrile.

$\delta\text{CCl}_4$  (ppm): 1,66 (s, 6H), 2,45 (s, 3H), 7,2-7,6 (m, 4H)

4. Synthèse de l'acide 1-(4-méthylthiophényl)-1-méthylpropionique:

On ajoute 3,8 g de 1-(4-méthylthiophényl)-1,1-diméthylacétonitrile à un mélange de 5,0 g d'hydroxyde de potassium, 5 g d'eau et 20 ml de diéthylène glycol et l'on effectue la réaction pendant 7 h à une température de 130 à 140° C. On refroidit ensuite le mélange réactionnel et on le verse dans de l'eau. Puis on soumet le mélange à une extraction par le benzène, on acidifie la solution aqueuse résiduelle au moyen d'acide chlorhydrique concentré, ce qui provoque une précipitation. On extrait le mélange à l'éther, on lave l'extrait au moyen d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'on évapore. On obtient ainsi 1,9 g d'acide 1-(4-méthylthiophényl)-1-méthylpropionique solide.

δ acétone-d<sub>6</sub> (ppm): 1,54 (s, 6H), 2,43 (s, 3H), 7,0-7,5 (m, 4H)

5. Synthèse de l'alcool 2-(4-méthylthiophényl)-1-méthylpropyle:

En procédant de la manière habituelle, on réduit 1,9 g d'acide 1-(4-méthylthiophényl)-2-méthylpropionique par l'hydrure de lithioluminium de façon à obtenir 1,5 g d'alcool désiré.

δCCl<sub>4</sub> (ppm): 1,26 (s, 6H), 2,39 (s, 3H), 3,38 (s, 2H), 7,0-7,4 (m, 4H)

#### Exemple de synthèse 30

On effectue la synthèse du 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropylthiol en procédant de la manière suivante:

1. Synthèse du 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyltosylate:

On ajoute 10,8 g de chlorure de p-toluènesulfonyl à un mélange de 10,0 g d'alcool 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropyle et l'on fait réagir le mélange pendant 1 h à une température de 50 à 55° C. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau glacée et on l'acidifie au moyen d'acide chlorhydrique dilué puis on le soumet à une extraction par le benzène. On lave l'extrait benzénique au moyen d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on l'évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 19,3 g d'un résidu solide blanc (p.f.: 69-71,5° C).

$\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 1595, 1480, 1355, 1175, 970, 825

δCCl<sub>4</sub> (ppm): 1,31 (s, 6H), 2,44 (s, 3H), 3,89 (s, 2H), 7,13 (s, 4H), 7,18-7,60 [m, 4H (type AB)]

2. Synthèse du disulfure de bis-(2-[4-chlorophényl]-2-méthylpropyle):

On agit un mélange de 13,0 g du tosylate obtenu dans l'étape de synthèse 1, décrite ci-dessus, 20,0 g de sulfure acide de sodium (de pureté 70 %) et 100 ml d'éthanol à 90 % et on maintient ce mélange à reflux pendant 3 h pour effectuer la réaction. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau et on le soumet à une extraction par le benzène, puis on lave l'extrait benzénique à l'eau, on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 7,9 g d'un résidu huileux. On purifie ce résidu huileux par chromatographie sur une colonne de gel de silice, en utilisant comme éluant un solvant constitué par un mélange en proportion 1:3 de benzène et d'hexane, ce qui permet d'obtenir 5,3 g du produit désiré (produit huileux).

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2950, 1500, 1410, 1395, 1380, 1120, 1105, 1020, 830, 755

δCCl<sub>4</sub> (ppm): 1,31 (s, 6H), 2,81 (s, 3H), 7,18 (d, 4H)

Analyse élémentaire pour C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

Calculé: C 60,17 H 6,01 S 16,06 Cl 17,76 %

Trouvé: C 59,06 H 6,07 S 16,55 Cl 17,56 %

3. Synthèse du 2-(4-chlorophényl)-2-méthylpropylthiol:

On met en suspension dans 25 ml d'éther sec 0,095 g d'hydrure de lithioluminium et l'on ajoute, goutte à goutte, à la suspension ainsi obtenue, une solution de 1,0 g de disulfure de bis-(2-[4-chlorophényl]-2-méthylpropyle) dans 10 ml d'éther et l'on maintient le

mélange à reflux pendant 2 h. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau et on lui ajoute une solution diluée d'acide sulfurique à 15 % puis on le soumet à une extraction par le benzène. On lave l'extrait benzénique par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on le sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'on évapore sous pression réduite. On obtient ainsi 1,0 g de résidu huileux.

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2965, 2570, 1495, 1405, 1390, 1370, 1105, 1020, 830

δCCl<sub>4</sub> (ppm): 0,80 (t, 1H), 1,33 (s, 6H), 2,68 (d, 2H), 7,23 (s, 4H)

On va maintenant donner des exemples des insectes nuisibles contre lesquels on peut lutter au moyen de la composition insecticide et acaricide selon l'invention.

(Nom scientifique – Désignation commune)

#### 1. Hémiptères:

- Nephotettix cincticeps* Uhler – Cicadelle verte du riz
- Sogata furcifera* Horvath – Fulgore à dos blanc
- Nilaparvata lugens* Stål – Fulgore brun
- Delphacodes striatella* Fallén – Petit fulgore brun
- Eurydema rugosum* Motschulsky – Punaise du chou
- Eysarcoris parvus* Uhler – Petite punaise à tâches blanches
- Halyomorpha mista* Uhler – Punaise marbrée brune
- Lagynotomus elongatus* Dallas – Punaise du riz
- Nezara viridula* Linné – Punaise verte méridionale
- Cletus trigonus* Thunberg – Punaise mince du riz
- Stephanitis nashi* Esaki et Takeya – Tigre du poirier (japonais)
- Stephanitis pyrioides* Scott – Tigre de l'azalée
- Psylla pyrisuga* Föster – Psylle du poirier
- Psylla mari* Schmidberger – Psylle du pommier
- Aleurobolus taonabae* Kuwana – Aleurobie de la vigne
- Dialeurodes citri* Ashmead – Aleurobie du citronnier
- Trialeurodes vaporariorum* Westwood – Aleurode des serres
- Aphis gossypii* Glover – Puceron du cotonnier
- Brevicoryne brassicae* Linné – Puceron du chou
- Myzus persicae* Sulzer – Puceron gris du pêcher
- Rhopalosiphum maidis* Fitch – Puceron du maïs
- Icerya pruchasi* Maskell – Cochenille australienne
- Planococcus citri* Risso – Cochenille blanche du citron
- Unaspis yanonensis* Kuwana – Cochenille en pointe de flèche

#### 2. Lépidoptères:

- Canephora asiatica* Staudinger – Psyché du mûrier
- Acrocercops astawrota* Meyrick – Mite du poirier
- Lithocolletis ringoniella* Matsumura – Teigne du pommier
- Plutella maculipennis* Curtis – Teigne des crucifères
- Promalactis inopisema* Butler – Chenille des graines de cotonnier
- Adoxophyes orana* Fischer von Röslerstamm – Petite tordeuse du thé
- Bactra honesta* Meyrick – Ver des paillassons
- Grapholitha glycinivorella* Matsumura – Pyrale du soja
- Cnaphalocrocis medinalis* Gueneé – Tordeuse de l'herbe
- Etiella zinckenella* Treitschke-Lima – Pyrale des haricots
- Ostrinia furnacalis* Hübner – Pyrale du maïs
- Syllepte derogata* Fabricius – Tordeuse du coton
- Hyphantria cunea* Drury – Chenille blanche
- Trimeresia miranda* Butler – Phalène du groseillier
- Lymantria dispar* Linné – Bombyx disparate
- Phalera flavescens* Bremer et Grey – Notodonte à marques noires
- Agrotis fucosa* Butler – Ver gris commun
- Heliothis obsoleta* Fabricius – Chenille des épis du maïs
- Leucania separata* Walker – Chenille légionnaire
- Mamesteria brassicae* Linné – Chenille légionnaire du chou
- Plusia nigrisigna* Walker – Pyrale de la betterave
- Spodoptera litura* Fabricius – Ver gris du tabac
- Parnara guttata* Bremer et Grey – Hespéride des plants de riz
- Pieris rapae crucivora* Boisduval – Piéride du chou
- Chilo suppressalis* Walker – Pyrale asiatique du riz

## 3. Coléoptères:

*Malanotus caudex* Candéze – Taupin de la patate douce  
*Anthrenus verbasci* Linné – Anthrène variable  
*Tenebroides mauritanicus* Linné – Cadelle  
*Lyctus brunneus* Stephens – Lyctus powder-Lycte  
*Epilachna vigintioctomaculata* Fabricius – Coccinelle à 28 points  
*Monochamus alternatus* Waterhouse – Monochame du pin japonais  
*Xylotrechus pyrrhoderus* Bates – Clyte de la vigne  
*Aulacophora femoralis* Motschulsky – Galéruque du melon  
*Oulema oryzae* Kuwaymama – Criocère du riz  
*Phyllotreta striolata* Fabricius – Altise à bandes  
*Callosobruchus chinensis* Linné – Bruche chinoise  
*Echinocnemis squameus* Billberg – Charançon des pousses de riz  
*Sitophilus oryzae* Linné – Charançon du riz  
*Apoderus erythrogaster* Vollenhoven – Petit apodère noir  
*Rhynchites heros* Roelofs – Rhynchite du pêcher  
*Anomala cuprea* Hope – Hanneton cuivré  
*Popillia japonica* Newman – Hanneton japonais

## 4. Hyménoptères:

*Athalia japonica* Røhwer – Tenthrède du chou  
*Arge similis* Vollenhoven – Tenthrède de l'azalée  
*Arge pagana* Panzer – Tenthrède du rosier

## 5. Diptères:

*Tipula aino* Alexander – Tipule du riz  
*Culex pipiens fatigans* Wiedemann – Cousin commun  
*Aedes aegypti* Linné – Moustique de la fièvre jaune  
*Asphondylia* sp. – Cécidomyie des fleurs de soja  
*Hylemyia antiqua* Meigen – Mouche de l'oignon  
*Hylemyia platura* Meigen – Mouche grise des semis  
*Musca domestica vicina* Macquart – Mouche commune  
*Dacus cucurbitae* Coquillett – Mouche du melon  
*Chlorops oryzae* Matsumura – Mouche des tiges de riz  
*Agromyza oryzae* Munakata – Mineuse du riz

## 6. Siphonaptères:

*Pulex irritans* Linné – Puce de l'homme  
*Xenopsylla cheopis* Rothschild – Puce orientale du rat  
*Ctenocephalides canis* Curtis – Puce du chien

## 7. Thysanoptères

*Scirtothrips dorsalis* Hood – Thrips jaune du thé  
*Thrips tabaci* Lindeman – Thrips du tabac et de l'oignon  
*Chloethrips oryzae* Williams – Thrips du riz

## 8. Anoploures:

*Pediculus humanus corporis* De Geer – Pou de l'homme  
*Phthirus pubis* Linné – Pou du pubis  
*Haematopinus eurysternus* Nitzsch – Pou du bétail

## 9. Psocoptères:

*Trogium pulsatorium* Linné – Pou de la farine  
*Liposcelis bostrychophilus* Badonnel – Pou des livres aplatis

## 10. Orthoptères:

*Gryllotalpa africana palisot* de Beauvois – Courtilière africaine  
*Locusta migratoria danica* Linné – Criquet migrateur asiatique  
*Oxya japonica* Willemse – Criquet ailé du riz

## 11. Dictyoptères:

*Blattella germanica* Linné – Blatte germanique  
*Periplaneta fuliginosa* Servillo – Blatte brun fumé

## 12. Acariens:

*Boophilus microplus* Canestrini – Tique du bœuf  
*Hemitarsonemus latus* Banks – Acarien jaune  
*Panonychus citri* McGregor – Araignée rouge du citronnier  
*Tetranychus telarius* Linné – Araignée rouge des serres  
*Tetranychus urticae* Koch – Tétranyque tisserand  
*Rhizoglyphus echinophus* Fumouze et Robin – Acarien des bulbes

Les composés selon l'invention peuvent être utilisés seuls, sans l'adjonction d'autres ingrédients. Toutefois, en vue de faciliter leur emploi, on mélange habituellement ces composés avec un support, de façon à former une composition appropriée, et on dilue cette composition, suivant les besoins, avant son application. La préparation de telles compositions n'est soumise à aucune condition particulière et, conformément aux méthodes bien connues dans la préparation des produits chimiques agricoles, on peut leur conférer toute forme appropriée, telle que concentrats émulsifiables, poudres humifiabiles, poudres fines, granulés, granulés fins, huiles, aérosols, produits fumigène thermiques (spirale antimoustiques et encens électrique), produits générateurs de fumée, tels que les agents formateurs de brouillard, fumigènes non thermiques et aliments empoisonnés. Ces compositions peuvent être utilisées de différentes manières selon les résultats désirés.

En outre, on peut renforcer l'effet insecticide et acaricide grâce à l'utilisation en combinaison d'au moins deux des composés actifs. D'autre part, on peut obtenir des compositions à usages multiples ayant une excellente activité en combinant les composés selon l'invention avec d'autres substances ayant une activité physiologique, telle que, par exemple, l'alléthrine, le N-(chrysanthémoylméthyl)-3,4,5,6-tétrahydrophthalimide, le chrysanthémate de 5-benzyl-3-furylméthyl, le chrysanthémate de 3-phénoxybenzyle, le chrysanthémate de 5-propargylfurfuryle, d'autres esters connus d'acides cyclopropanecarboxyliques, tels que le 1-carboxylate de 3-phénoxybenzyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane, le 1-carboxylate de 3-phénoxycyanobenzyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane, le 1-carboxylate de 3-phénoxy- $\alpha$ -cyanobenzyl-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane, d'autres pyréthroides de synthèse tels que le 4-chlorophénylacétate de 3-phénoxy- $\alpha$ -cyanobenzyl- $\alpha$ -isopropyle et ses isomères, des extraits de pyrèthres, des insecticides du type organophosphate tels que le O,O-diéthyl-O-(3-oxo-2-phényl-2H-pyridazin-6-yl)phosphorothioate (produit sous la marque Ofunack par la société Mitsuitoatsu Chemicals, Inc.), le O,O-diméthyl-O-(2,2-dichlorovinyl)phosphate (DDVP), le O,O-diméthyl-O-(3-méthyl-4-nitrophényl)phosphorothioate, le diazinone, le O,O-diméthyl-O-4-cyanophénylphosphorothioate, le O,O-diméthyl-S-( $\alpha$ -[éthoxycarbonyl]benzyl)phosphorodithioate, le 2-méthoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorino-2-sulfure et le O-éthyl-O-4-cyanophénylphénylphosphorothioate, les insecticides du type carbamate tels que le 1-naphtyl-N-méthylcarbamate (NAC), le m-tolyl-N-méthylcarbamate (MTMC), le 2-diméthylamino-5,6-diméthylpyrimidin-4-yl-diméthylcarbamate (Pyrimère), le 3,4-diméthylphényl-N-méthylcarbamate et le 2-isopropoxyphényl-N-méthylcarbamate, d'autres insecticides, acaricides, fongicides, nématocides, herbicides, agents régulateurs de la croissance des plantes, engrais, agents du type BT, hormones d'insectes et autres produits chimiques agricoles.

On peut, en outre, s'attendre à obtenir des effets de synergie par combinaison des composés actifs selon l'invention avec lesdites substances ayant un effet physiologique.

D'autre part, il est possible de renforcer l'effet des composés actifs en les combinant avec des agents ayant une action de synergie à l'égard des pyréthroides, tels que, par exemple, les composés suivants: l' $\alpha$ -(2-[butoxyéthoxy]éthoxy)-4,5-méthylènedioxy-2-propyltoluène (butyloxyde de pipéronyle), le 1,2-méthylènedioxy-4-(2-[octylsulfunyl]propyl)benzène (sulfoxyde), le 4-(3,4-méthylènedioxyphényl)-5-méthyl-1,3-dioxane (Safroxane), le N-(2-éthylhexyl)-bicyclo-(2,2,1)-hepta-5-ène-2,3-dicarboxyimide (MGK-264), l'octachlorodipropyléther (S-421) et le thiocyanooacétate d'isobornyle (Sarnite).

Bien que les composés actifs conformes à l'invention manifestent une grande stabilité à l'égard de l'action de la lumière de la chaleur et de l'oxydation, on peut obtenir des compositions ayant une activité grandement stabilisée en mélangeant les composés actifs avec des quantités appropriées d'antioxydants ou d'agents absorbants des rayons ultraviolets, tels que des dérivés de phénol comme le BHT et le BHA, des dérivés de bisphénol, des arylamines comme la phényl- $\alpha$ -naphthylamine, la phényl- $\beta$ -naphthylamine et la phénétidine, des produits de condensation de celles-ci avec l'acétone ainsi que des composés du type benzophénone.

De préférence, dans les compositions insecticide et acaricide selon l'invention, on incorpore les composés actifs, mentionnés plus haut, du type 2-aryloxypropyléther ou -thioéther, en quantités correspondant à 0,001 à 95 % en poids, et, plus particulièrement, en quantités correspondant à 0,01-50 % en poids.

On va maintenant décrire en détail les compositions insecticide et acaricide selon l'invention en se référant aux exemples de formulation non limitatifs suivants. Dans ces exemples, toutes les parties sont indiquées en poids et les composés actifs sont désignés par leur numéro de référence indiqué dans le tableau 1.

#### Exemple de formulation 1

On agite, de manière à obtenir un concentré émulsifiable, un mélange de 20 parties en poids d'un composé choisi parmi les composés N<sup>os</sup> 1 à 111 du tableau 1 (désignés ci-dessous par le terme de composés actifs selon l'invention), 20 parties de Sorpol (marque d'un produit de la société Toho Chemical Industrial Co., Ltd.) et 60 parties de xylol.

#### Exemple de formulation 2

On dissout une partie du composé selon l'invention dans 10 parties d'acétone et l'on ajoute 90 parties d'argile pour poudre fine à la solution ainsi obtenue puis on évapore le mélange de façon à obtenir une poudre fine.

#### Exemple de formulation 3

On ajoute 5 parties d'agent tensio-actif à 20 parties de composé selon l'invention, on mélange bien le tout et on y ajoute 75 parties de terre de diatomées. Finalement, on malaxe le mélange de façon à produire une poudre mouillable.

#### Exemple de formulation 4

On ajoute 2 parties de m-tolyl-N-méthylcarbamate à 0,2 partie de composé selon l'invention puis on y ajoute encore 0,2 partie de PAP (marque d'un additif modificateur des propriétés produit par la société Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.). On dissout le mélange dans 10 parties d'acétone et l'on ajoute à la solution ainsi obtenue 97,6 parties d'argile pour poudre fine. On mélange le tout dans un malaxeur et on évapore l'acétone de façon à produire une poudre fine.

#### Exemple de formulation 5

On ajoute 2 parties de Ofunack (marque d'un produit fabriqué par la société Mitsui-toatsu Chemicals, Inc.) à 0,2 partie de composé selon l'invention et on y ajoute encore 0,2 partie de PAP (produit mentionné ci-dessus). On dissout le mélange dans 10 parties d'acétone et on ajoute à la solution 97,6 parties d'argile pour poudre fine. On mélange le tout dans un malaxeur et on évapore de manière à produire une poudre fine.

#### Exemple de formulation 6

On ajoute 0,5 partie de butyloxyde de pipéronyle à 0,1 partie de composé selon l'invention et l'on dissout le mélange dans le kérosène (fraction de pétrole distillant entre 150 et 300° C), de manière à compléter la quantité totale à 100 parties, en produisant ainsi une solution dans l'huile minérale.

#### Exemple de formulation 7

On ajoute 5 parties de Sorpol SM-200 (produit mentionné plus haut) à un mélange de 0,5 partie de composé selon l'invention et 5 parties de Ofunack (produit décrit plus haut) et l'on dissout le mélange dans 89,5 parties de xylol de manière à produire un concentré émulsifiable.

#### Exemple de formulation 8

Dans le réservoir d'un appareil producteur d'aérosol, on charge une solution obtenue en mélangeant 0,4 partie de composé selon l'invention et 2,0 parties de butyloxyde de pipéronyle avec 6 parties de xylol et 7,6 parties de kérosène désodorisé. On fixe ensuite sur le réservoir une soupape à gaz et on introduit sous pression par l'intermédiaire de cette soupape 84 parties de gaz propulseur (vapeur de pétrole liquéfié) de façon à produire un aérosol.

#### Exemple de formulation 9

On dissout 0,05 g de composé selon l'invention dans une quantité suffisante de chloroforme et l'on absorbe de manière uniforme la solution ainsi obtenue sur la surface d'une feuille d'amiante ayant une dimension de 2,5 cm  $\times$  1,5 cm  $\times$  0,3 mm (épaisseur) de façon à produire un fumigène insecticide thermique destiné à être placé sur une plaque chauffée.

#### Exemple de formulation 10

On dissout 0,5 g de composé selon l'invention dans 20 ml de méthanol et l'on mélange de manière homogène la solution ainsi obtenue, tout en agitant, avec 99,5 g d'un support d'encens (mélange en proportions respectives 3:5:1 de poudre de talc, de poudre de marc de pyrèthre et de farine de bois). On évapore le méthanol et l'on ajoute 150 ml d'eau. On malaxe bien le mélange, on moule la pâte ainsi obtenue et on la sèche de manière à produire une spirale antimoustiques.

#### Exemple de formulation 11

On ajoute 92 parties d'argile à un mélange de 1 partie de composé selon l'invention, 3 parties de Ofunack, 2 parties de Sérogène 7A (marque d'un produit de la société Daiichi Kogyo Seiyaku) et 2 parties de Sunekisu (marque d'un produit de la société Sanyo Kokusaku Pulp). On ajoute ensuite une quantité suffisante d'eau au mélange et l'on soumet ce dernier à une granulation et à un tamisage de façon à obtenir un produit sous forme de granulés.

Lors de l'utilisation du composé selon l'invention, la dose habituelle est de 1 à 300 g, de préférence 2 à 100 g, et plus particulièrement de 5 à 20 g, de composé actif par 100 a.

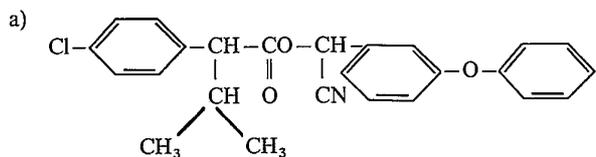
On va maintenant décrire le résultat d'essais entrepris en vue de démontrer les excellentes propriétés insecticides et acaricides des composés selon l'invention ainsi que leur très faible toxicité à l'égard des animaux à sang chaud et des poissons.

#### Préparation des échantillons:

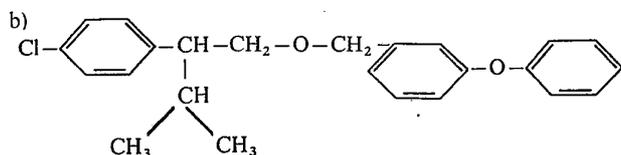
On ajoute 60 parties de xylol à un mélange de 20 parties de composé selon l'invention et 20 parties de Sorpol SM-200 (marque d'un produit de la société Toho Chemical Industrial Co., Ltd.) et l'on mélange le tout de manière suffisante. On obtient ainsi un concentré émulsifiable que l'on dilue jusqu'à une concentration prédéterminée, à l'eau distillée, et l'on utilise le produit dilué ainsi obtenu comme échantillon pour les essais.

Pour les essais de toxicité à l'égard des poissons, on dissout le composé soumis à l'essai dans l'acétone de manière à former une solution à 1 % et l'on utilise une quantité prédéterminée de cette solution.

À titre de composés comparatifs, on a également effectué des essais avec les composés a à h décrits ci-dessous, en procédant de la même façon que dans le cas des composés selon l'invention.



Composé décrit dans la revue «Japan Pesticide Information», N° 33, 13 (1977).



Composé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4073812.

c) Pyrèthrine

d) Ofunack (mentionné plus haut)

e) MTMC (mentionné plus haut)

f) Mesomyl (S-méthyl N-[méthylcarbamoyloxy]thioacétoamide)

g) DDVP (mentionné plus haut)

h) Orthorane (O,S-diméthyl-N-acétylphosphoramidothiolate)

i) Perméthrine

#### Test 1 (effet sur l'agrotis du tabac)

On dilue jusqu'à une concentration de 100 ou 20 ppm un concentrat émulsifiable d'un composé d'essai préparé de la manière décrite dans l'exemple de formulation 1. On immerge, pendant 10 s, des feuilles de patates douces dans le produit dilué ainsi obtenu, puis on les sèche à l'air et on les place dans une coupelle en plastique ayant un diamètre de 10 cm. On libère alors dans cette coupelle des larves du second stade d'agrotis du tabac. On maintient la coupelle dans une chambre thermostatisée maintenue à 25° C. Au bout de 24 h, on compte le nombre de larves tuées et de larves vivantes et l'on calcule le taux de mortalité. On exprime le résultat par la valeur moyenne du taux de mortalité calculé pour 3 coupelles d'essai.

Les composés selon l'invention sont désignés par leur numéro de référence indiqué au tableau 1.

Les résultats ainsi obtenus sont indiqués au tableau 2.

Tableau 2

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)	
	100 ppm	20 ppm
Composé 2	100	90
Composé 3	100	83
Composé 4	100	95
Composé 6	100	100
Composé 7	100	80
Composé 9	100	90
Composé 11	100	100
Composé 14	100	100
Composé 17	100	80
Composé 18	100	100
Composé 20	100	100
Composé 23	100	80
Composé 30	100	80
Composé 33	100	90
Composé 37	100	100
Composé 39	100	90
Composé 43	100	85
Composé 45	100	100
Composé 46	100	100
Composé 47	100	90

Tableau 2 (suite)

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)	
	100 ppm	20 ppm
5		
Composé 48	100	80
Composé 49	100	100
Composé 50	100	100
Composé 51	100	100
Composé 54	100	100
10		
Composé 55	100	100
Composé 57	100	100
Composé 58	100	100
Composé 60	100	80
Composé 62	100	80
15		
Composé 65	100	90
Composé 66	100	100
Composé 67	100	90
Composé 70	100	90
Composé 73	100	100
20		
Composé 74	100	100
Composé 75	100	80
Composé 76	100	90
Composé 78	100	100
Composé 81	100	90
25		
Composé 83	100	100
Composé 85	100	80
Composé 90	100	100
Composé 92	100	90
30		
Composé 93	100	100
Composé 94	100	100
Composé 95	100	100
Composé 97	100	100
Composé 98	100	100
Composé 99	100	100
35		
Composé 100	100	80
Composé 101	100	100
Composé 103	100	100
Composé 108	100	100
40		
Composé de comparaison (b)	50	0
Composé de comparaison (f)	100	80
Composé de comparaison (h)	70	30

#### Essai N° 2 (essai d'immersion de larves d'agrotis du tabac)

En procédant de la manière décrite dans l'essai N° 1, on prépare une dilution ayant une concentration de 100 ou 20 ppm en composé actif.

On immerge, pendant 5 s, dans cette dilution des larves d'agrotis du tabac de deuxième et de cinquième stade et on enlève l'excès de liquide au moyen de papier-filtre. On libère ensuite les larves dans une coupelle en plastique et on leur fournit un produit nutritif artificiel. On laisse reposer la coupelle dans une chambre thermostatisée maintenue à 25° C. Au bout de 24 h, on compte le nombre des larves tuées et des larves vivantes et on calcule le taux de mortalité. On effectue l'essai sur 3 coupelles et l'on exprime le résultat obtenu par la valeur moyenne du taux de mortalité.

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 3.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

#### Essai N° 3 (essai sur la cicadelle verte du riz résistante et sur la cicadelle verte du riz sensible)

On fait pousser, par aquaculture, dans un pot ayant un diamètre de 5 cm, des pousses (ayant 2 à 3 feuilles) de riz paddy. Au moyen d'un vaporisateur, on applique, avec une dose de 3 ml par pot, une dilution chimique ayant une concentration de 100 ou 20 ppm préparée de la manière décrite dans l'essai N° 1. On sèche à l'air les

Tableau 3

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)			
	Larves de deuxième stade		Larves de cinquième stade	
	100 ppm	20 ppm	100 ppm	20 ppm
Composé 3	90	70	70	60
Composé 4	90	90	80	70
Composé 6	100	100	100	100
Composé 7	100	60	100	50
Composé 11	100	90	100	70
Composé 18	100	100	100	100
Composé 20	100	90	100	80
Composé 46	90	80	80	60
Composé 48	90	70	70	60
Composé 49	100	100	100	100
Composé 50	100	100	100	90
Composé 55	100	100	100	100
Composé 59	100	100	100	100
Composé 67	100	100	100	100
Composé 74	100	70	80	50
Composé 79	100	80	90	50
Composé 90	100	100	100	90
Composé 101	100	100	100	100
Composé de comparaison (b)	0	0	0	0
Composé de comparaison (f)	100	30	80	0
Composé de comparaison (g)	50	20	30	10

pousses traitées, on les recouvre par un cylindre en treillis métallique et on libère dans le pot des femelles adultes de cicadelle verte du riz résistante (recueillies à Nakagawara) et de cicadelle verte du riz sensible (recueillies à Chigasaki), respectivement. Au bout de 24 h, on compte le nombre des adultes tués et des survivants et l'on calcule le taux de mortalité. On effectue l'essai sur 3 pots et l'on calcule la valeur moyenne.

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 4.

Tableau 4

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)			
	Cicadelle verte du riz recueillie à Nakagawara		Cicadelle verte du riz recueillie à Chigasaki	
	100 ppm	20 ppm	100 ppm	20 ppm
Composé 1	100	100	100	100
Composé 2	100	95	100	80
Composé 3	100	100	100	100
Composé 4	100	70	100	50
Composé 5	100	100	100	100
Composé 6	100	100	100	100
Composé 7	100	100	100	90
Composé 9	100	90	100	70
Composé 10	100	100	100	100
Composé 11	100	100	100	100
Composé 13	100	70	100	50
Composé 14	100	100	100	100
Composé 15	100	90	100	70
Composé 16	100	100	100	90
Composé 17	100	100	100	100
Composé 18	100	100	100	100
Composé 19	100	100	100	90
Composé 20	100	80	100	50
Composé 21	100	85	100	60

Tableau 4 (suite)

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)			
	Cicadelle verte du riz recueillie à Nakagawara		Cicadelle verte du riz recueillie à Chigasaki	
	100 ppm	20 ppm	100 ppm	20 ppm
Composé 22	100	80	100	50
Composé 24	100	70	100	40
Composé 25	100	100	100	100
Composé 26	100	85	100	60
Composé 27	100	70	100	50
Composé 28	100	90	100	75
Composé 30	100	100	100	100
Composé 31	100	100	100	100
Composé 32	100	100	100	100
Composé 33	100	100	100	100
Composé 34	100	100	100	90
Composé 35	100	70	100	50
Composé 36	100	90	95	70
Composé 37	100	70	100	50
Composé 38	100	95	100	80
Composé 39	100	100	100	100
Composé 40	100	70	100	50
Composé 41	100	100	100	100
Composé 42	100	100	100	95
Composé 43	100	100	100	90
Composé 44	100	95	100	80
Composé 45	100	100	100	100
Composé 46	100	80	100	65
Composé 47	100	100	100	100
Composé 48	100	100	100	100
Composé 49	100	100	100	100
Composé 50	100	90	100	80
Composé 51	100	100	100	100
Composé 52	100	90	100	90
Composé 53	100	100	100	80
Composé 55	100	100	100	100
Composé 56	100	100	100	90
Composé 57	100	100	100	100
Composé 58	100	100	100	100
Composé 59	100	100	100	100
Composé 60	100	90	100	60
Composé 61	100	100	100	100
Composé 63	100	100	100	95
Composé 65	100	100	100	100
Composé 66	100	100	100	100
Composé 68	100	100	100	100
Composé 70	100	100	100	100
Composé 71	100	100	100	100
Composé 72	100	80	100	65
Composé 77	100	85	100	70
Composé 78	100	100	100	100
Composé 82	100	100	100	80
Composé 85	100	100	100	100
Composé 88	100	80	100	60
Composé 90	100	100	100	100
Composé 91	100	100	100	100
Composé 93	100	100	100	75
Composé 94	100	100	100	100
Composé 95	100	100	100	100
Composé 96	100	90	100	60
Composé 97	100	100	100	100
Composé 100	100	95	100	80
Composé 101	100	100	100	100
Composé 103	100	100	100	100
Composé 107	100	100	100	100

Tableau 4 (suite)

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)			
	Cicadelle verte du riz recueillie à Nakagawara		Cicadelle verte du riz recueillie à Chigasaki	
	100 ppm	20 ppm	100 ppm	20 ppm
Composé 108	100	100	100	95
Composé 109	100	90	100	70
Composé de comparaison (c)	0	0	0	0
Composé de comparaison (d)	20	10	90	40
Composé de comparaison (e)	0	0	80	20

## Essai N° 4 (effet sur la teigne des crucifères)

On étale des feuilles de chou dans une coupelle en plastique et on y libère 10 larves de troisième stade de teigne des crucifères.

Au moyen d'un dispositif d'application, on applique, à la dose de 3 ml par coupelle, une dilution chimique ayant une concentration de 120 ppm en composés actifs, préparée de la façon décrite dans l'essai N° 1.

Après dispersion de la dilution chimique, on recouvre la coupelle et, au bout de 23 h, on compte le nombre des larves tuées et survivantes et l'on calcule le taux de mortalité. On effectue l'essai sur 3 coupelles et on calcule la valeur moyenne.

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 5.

Tableau 5

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)	
	100 ppm	20 ppm
Composé 2	100	100
Composé 4	100	100
Composé 6	100	100
Composé 7	100	80
Composé 9	100	95
Composé 11	100	90
Composé 14	100	100
Composé 17	100	90
Composé 18	100	100
Composé 20	100	100
Composé 30	100	70
Composé 33	100	90
Composé 37	100	100
Composé 45	100	100
Composé 46	100	100
Composé 48	100	100
Composé 49	100	100
Composé 50	100	100
Composé 52	100	90
Composé 53	100	100
Composé 55	100	100
Composé 57	100	75
Composé 59	100	85
Composé 62	100	50
Composé 64	100	70
Composé 66	100	60
Composé 67	100	90
Composé 71	100	60
Composé 73	100	90
Composé 78	100	100

Tableau 5 (suite)

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)	
	100 ppm	20 ppm
Composé 84	100	60
Composé 90	100	100
Composé 94	100	80
Composé 99	100	80
Composé 101	100	100
Composé 104	100	70
Composé de comparaison (b)	30	10
Composé de comparaison (f)	10	0
Composé de comparaison (g)	60	0

## Essai N° 5 (effet sur le puceron gris du pêcher)

On inocule des pucerons gris du pêcher sur des pousses (ayant 3 à 4 feuilles) d'aubergine cultivée dans un pot et l'on laisse les insectes se multiplier. Après quoi on compte le nombre des insectes. On applique ensuite, au moyen d'un pulvérisateur, à la dose de 10 ml par pot, une dilution chimique ayant une concentration de 100 ppm en composé actif, préparée de la manière décrite dans l'essai N° 1. On place ensuite le pot dans une serre en verre. Au bout de 24 h, on compte le nombre des insectes vivants et on calcule le taux de mortalité.

On effectue les essais sur 3 pots et on calcule la valeur moyenne. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 6. Dans ce tableau, la lettre A indique un taux de mortalité supérieur à 95%, la lettre B indique un taux de mortalité de 80 à 95%, la lettre C indique un taux de mortalité de 50 à 80% et la lettre D indique un taux de mortalité inférieur à 50%.

Tableau 6

Composé d'essai	Activité insecticide
Composé 1	B
Composé 3	A
Composé 5	A
Composé 6	A
Composé 7	A
Composé 8	B
Composé 9	A
Composé 11	A
Composé 12	B
Composé 14	A
Composé 15	B
Composé 18	A
Composé 20	A
Composé 24	A
Composé 29	B
Composé 39	A
Composé 41	A
Composé 48	A
Composé 49	A
Composé 50	A
Composé 52	A
Composé 53	B
Composé 55	A
Composé 57	A
Composé 59	A
Composé 62	B
Composé 64	A
Composé 69	A
Composé 73	A
Composé 78	A
Composé 86	B

Tableau 6 (suite)

Composé d'essai	Activité insecticide
Composé 93	A
Composé 95	A
Composé 96	B
Composé 103	A
Composé 105	B
Composé comparatif (b)	D
Composé comparatif (g)	D
Composé comparatif (h)	B

## Essai N° 6 (effet sur des individus adultes de tétranyque tisserand)

On place un disque découpé à l'emporte-pièce dans une feuille de haricot nain (ayant un diamètre de 15 mm) sur du coton absorbant imprégné d'eau (dimensions: 2 x 2 cm) et on libère sur ce disque 10 adultes de tétranyque tisserand. On applique ensuite, au moyen d'un dispositif applicateur, à la dose de 3 ml, une dilution chimique ayant une concentration de 100 ppm en composés actifs.

On place le tout dans une chambre thermostatée maintenue à 25°. Au bout de 24 h, on compte le nombre des adultes tués et on calcule le taux de mortalité. On effectue l'essai sur 3 disques et on calcule la valeur moyenne.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 7.

Tableau 7

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)
Composé 1	100
Composé 5	100
Composé 6	100
Composé 7	100
Composé 11	100
Composé 16	90
Composé 18	100
Composé 20	100
Composé 25	90
Composé 33	95
Composé 35	85
Composé 41	100
Composé 45	100
Composé 46	95
Composé 47	100
Composé 48	100
Composé 49	100
Composé 50	100
Composé 56	80
Composé 57	90
Composé 59	100
Composé 64	100
Composé 69	60
Composé 82	90
Composé 90	100
Composé 98	100
Composé 105	100
Composé de comparaison (b)	20
Composé de comparaison (c)	0
Composé de comparaison (d)	40

## Essai N° 7 (effet sur la blatte germanique)

On traite le fond d'un disque de Petri haut ayant un diamètre de 9 cm et une hauteur de 9 cm, avec 50 ou 10 mg/m<sup>2</sup> de composés d'essai et on sèche le disque à l'air. Afin d'éviter que les adultes ne s'échappent du disque, on enduit de beurre ses parois intérieures.

On libère ensuite, dans chaque disque, 10 individus adultes mâles de blattes germaniques et on place le disque dans une enceinte thermostatée et maintenue à 25° C. Au bout de 24 h, on compte le nombre des individus agonisants et tués. On effectue l'essai sur 2 disques et on calcule la moyenne. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 8.

Tableau 8

Composé d'essai	Taux de mortalité (%)	
	50 mg/m <sup>2</sup>	10 mg/m <sup>2</sup>
Composé 1	100	100
Composé 5	100	80
Composé 6	100	100
Composé 7	100	100
Composé 9	100	100
Composé 11	100	100
Composé 14	100	100
Composé 17	100	100
Composé 18	100	100
Composé 22	100	90
Composé 31	100	100
Composé 38	100	90
Composé 39	100	90
Composé 41	100	100
Composé 43	100	100
Composé 45	100	100
Composé 47	100	90
Composé 48	100	100
Composé 49	100	100
Composé 50	100	100
Composé 52	100	90
Composé 55	100	100
Composé 59	100	100
Composé 61	100	70
Composé 65	100	90
Composé 67	100	100
Composé 73	100	100
Composé 74	100	100
Composé 79	100	100
Composé 90	100	90
Composé 93	100	100
Composé 104	100	90
Composé 109	100	100
Composé de comparaison (d)	100	50
Composé de comparaison (g)	100	40

## Essai N° 8 (toxicité à l'égard des poissons)

On remplit d'eau un aquarium ayant une longueur de 60 cm, une largeur de 30 cm et une profondeur de 40 cm et on y libère 10 carpes d'une année ayant une taille d'environ 5 cm que l'on laisse ensuite s'acclimater dans l'aquarium. On procède ensuite à l'application du composé d'essai en concentrations respectives dans l'eau de 10, 1 ou 0,1 ppm. Au bout de 48 h, on compte le nombre des carpes tuées et des carpes vivantes et l'on étudie les effets du composé d'essai sur les poissons. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 9.

Tableau 9

Composé d'essai	Toxicité à l'égard des poissons TL <sub>m48</sub> (ppm)*
Composé 1	> 10
Composé 2	> 1
Composé 4	> 10
Composé 6	> 10
Composé 7	> 10
Composé 8	> 10
Composé 11	0,01-0,05
Composé 12	> 10
Composé 13	> 10
Composé 15	> 10
Composé 19	> 10
Composé 20	> 10
Composé 21	> 10
Composé 22	> 10
Composé 23	> 1
Composé 24	> 10
Composé 29	> 10
Composé 30	> 1
Composé 31	> 10
Composé 33	> 10
Composé 35	> 10
Composé 37	> 10
Composé 41	> 10
Composé 45	> 1
Composé 46	> 10
Composé 47	> 10
Composé 48	> 10
Composé 49	> 10
Composé 50	> 10
Composé 51	> 1
Composé 52	> 10
Composé 53	> 10
Composé 55	> 0,1
Composé 62	> 1
Composé 69	> 1
Composé 73	> 10
Composé 105	> 1
Composé 107	> 1
Composé de comparaison (a)	< 0,005
Composé de comparaison (i)	< 0,005

\* Concentration pour laquelle la moitié des poissons soumis à l'essai sont tués au bout de 48 h.

Tableau 10

Composé d'essai	Toxicité aiguë par voie orale LD-50* (mg/kg)
Composés 1 à 111	supérieure à 500
Composés de comparaison (a)	260
Composés de comparaison (c)	340
Composés de comparaison (e)	220
Composés de comparaison (f)	28

\* Quantité de composé actif provoquant la mort de la moitié des animaux soumis à l'essai.

## Essai N° 9 (essai de toxicité)

On administre, par voie orale, une quantité prédéterminée d'une solution ou d'une suspension de composés d'essai dans l'huile de maïs à des souris mâles ayant un poids corporel de 19 à 23 g (0,2 ml par 10 g de poids corporel). Au bout de 7 d, on compte le nombre des souris tuées et l'on étudie l'effet du composé d'essai sur les souris. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 10.